

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR FRANCOIS BARONNET
Ingénieur E.N.S.I.C. —
Licencié ès-Sciences Physiques

Première Thèse

LA PYROLYSE DU NEOPENTANE
SON INHIBITION ET SON AUTO-INHIBITION

Deuxième Thèse

Proposition donnée par la Faculté

SOUTENUES LE **19 MARS 1970**, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

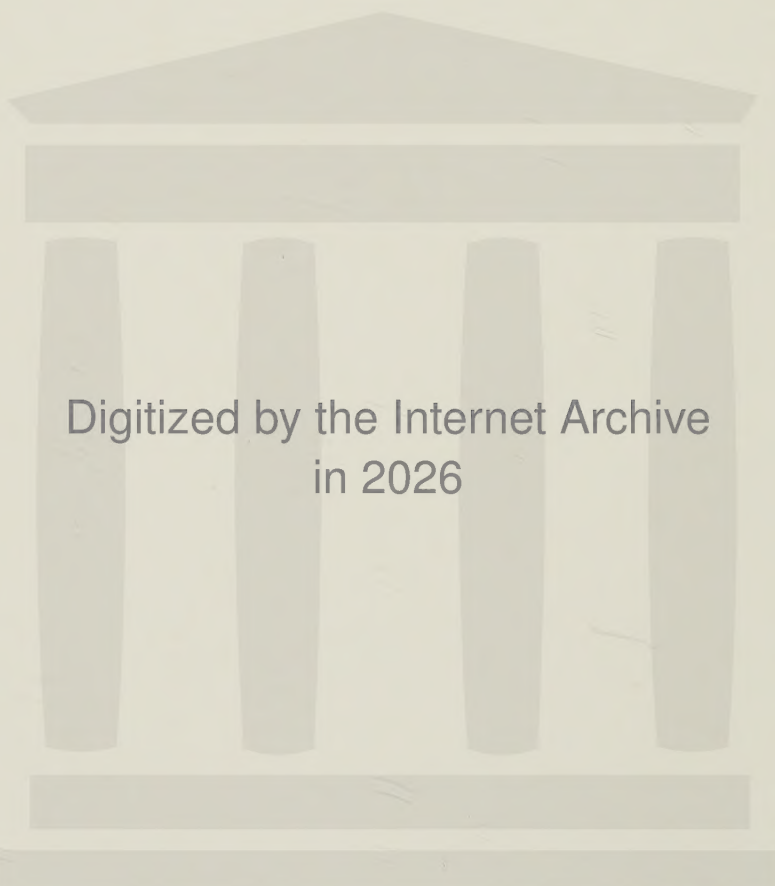
JURY :

MM. les Professeurs :

M. NICLAUSE,
X. DUVAL,
P. LE GOFF,
R. MARTIN,

Président

}
Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555002_0011

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR FRANCOIS BARONNET
Ingénieur E.N.S.I.C.
Licencié ès-Sciences Physiques

Première Thèse

LA PYROLYSE DU NEOPENTANE
SON INHIBITION ET SON AUTO-INHIBITION

Deuxième Thèse

Proposition donnée par la Faculté

SOUTENUES LE 19 MARS 1970 , DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY :

MM. les Professeurs :	M. NICLAUSE,	Président
	X. DUVAL,	}
	P. LE GOFF,	
	R. MARTIN,	
		Examineurs

THÈSE

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

PAR M. FRANÇOIS GONNET

LE 15 MARS 1970

LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE

Nancy 1970

LA PYROLYSE DU NEOPENTANE SON INHIBITION ET SON AUTO-INHIBITION

Présentée par

M. François Gonnet



SOUTENUE LE 15 MARS 1970 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

1970

Président	M. WICLAUSE
Examinateurs	X. DUVAL
	P. LE BOFF
	R. MARTIN

MM. les Professeurs :

ANNEE SCOLAIRE 1969/70

DOYEN : M. AUBRY

ASSEESSEUR : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULTProfesseurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY - LAPORTE - EICHHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - LONGCHAMON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHLMaîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - Mle MATHIEUPROFESSEURS

MM. ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie Animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie Théorique	* BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOR	Pédologie
GUILLEIN	Electronique	CARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	NEEL	Chimie Org. Ind.
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie Générale	* CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	* GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	* CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	* WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Calcul Différentiel et Intégral
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie Organique
LE GOFF	Génie Chimique	FELDEN	Physique
SUHNER	Physique Expérimentale	* GOSSE	Mécanique Physique
CHAPON	Chimie Biologique	* DAVOINE	Physique (ENSMIM)
HEROLD	Chimie Minérale Ind.	HORN	Physique (1 ^o Cycle)
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	* ROCCI	Géologie
MALAPRADE	Chimie	DELPUECH	Chimie Physique
* MANGENOT	Botanique		
	N....		Chimie Biologique
	N....		Mécanique Appliquée
	N....		Analyse Supérieure
	N....		Méthodes Mathématiques de la Physique
	N....		Mécanique Rationnelle

(*) Professeur titulaire à titre personnel

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	Chimie P.C. EPINAL	BALESDENT	Thermodynamique Chimique Appliquée (ENSIC)
M1 GUEDEFIN	Physique		Minéral. Appl. (ENSG)
VUILLAUME	Psychophysiologie	BIAZY	Physique P.C. EPINAL
FRENTZ	Biologie Animale	JANOT	Entomol. Appl. (ENSA)
MARI	Chimie (ISIN)	CACHAN	Pédol. et Chim. Agric.
AUROUZE	Géologie	JACQUIN	Physique M.P.
DEVIOT	Physique du Solide	MAINARD	Chimie P.C.
FLECHON	Physique P.C.	MARTIN	Mécanique Expérimentale
Mle HUET	Mathématiques C.B.G.	PAULMIER	Minéralogie
VIGNES	Métallurgie	PROTAS	
JURAIN	Géologie C.B.G.		

MAITRES DE CONFERENCES

MM JOZEFOWICZ	Physico-Chimie	GERL	Physique (ENSEM)
RIVAIL	Chim. Appl. (CUCES)	ROQUES	Chimie Minérale
VILLERMAUX	Génie Chimique	FERRIER	Mathématiques
METCHE	Biochimie appliquée (Brasserie)	GILORMINI	Mécanique (ISIN)
PAIR	Math. Appliquées	DEXHEIMER	Botanique
BAUMANN	Physique 1 ^o Cycle	CASTRO	Chimie Organique
DURAND	Physique	N...	Méca. des fluides (ISIN)
GRANGE	Physique (ISIN)	N...	Mathématiques
DEPAIX	Probabilités et statistiques	N...	Mathématiques P.C.
BAVEREZ	Chimie (ENSIC)	N...	Mathématiques C.B.G.
CHAMBON	Expl. Min. (Mines)	N...	Physiologie Animale
HUSSON	Physique (ENSEM)	N...	Mathématiques M.P.
WEISSLINGER	Physique	N...	Chimie (ENSIC)
			Mathématiques

CHARGES D'ENSEIGNEMENTS

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - HILY - MAURIN - NOVERRAZ - OVAERT - RUYER - WEBER

A mon Maître

Monsieur M. NICLAUSE

Professeur à l'ENSIC et à la Faculté des Sciences de Nancy

Hommage respectueux

A mes Parents

En témoignage d'affection

AVANT-PROPOS

Le présent travail nous a été proposé par Monsieur le Professeur M. NICLAUSE et a été réalisé sous sa bienveillante direction au Laboratoire de Chimie Générale de Nancy.

Nous tenons à exprimer ici à notre Maître l'assurance de notre respectueux attachement et de notre profonde gratitude, pour le soutien qu'il nous a toujours accordé, pour l'intérêt qu'il a constamment porté à nos recherches et pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir dans son laboratoire.

Nous remercions Monsieur le Professeur X. DUVAL et Monsieur le Professeur P. LE GOFF d'avoir bien voulu faire partie de notre Jury.

Nos remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Directeur Général du Centre National de la Recherche Scientifique, pour l'aide matérielle qu'il nous a accordée et à Monsieur le Doyen H. GUENEBAUT qui a accepté de nous parrainer devant cet organisme.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur le Professeur J. BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, pour les facilités accordées par les divers services administratifs et techniques de l'Ecole, tout au long de ce travail ; leur concours nous a été particulièrement précieux.

Nous exprimons notre gratitude à Monsieur le Professeur R. MARTIN qui nous a fait bénéficier de son expérience scientifique et à Monsieur G.M. CÔME, Maître de Conférences, qui nous a particulièrement aidé pour l'exploitation de nos résultats sur ordinateur et avec qui nous avons eu de fructueux échanges de vues.

Ces témoignages de gratitude seraient incomplets si nos camarades du Laboratoire n'y étaient associés ; leur coopération et l'excellente ambiance qu'ils ont su maintenir ont facilité ce travail. Nous tenons à remercier particulièrement Monsieur M. DZIERZYNSKI, Chimiste-Adjoint qualifié du C.N.R.S. ainsi que Monsieur P. POMMIER, Mécanicien au C.N.R.S. .

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Madame N. GROOS, Aide technique principale, Mademoiselle D. MARTIN, Aide de laboratoire et Madame A. WALLERICH, Secrétaire principale, qui nous ont assisté de façon efficace lors de la réalisation de ce travail. Que Madame L. RILLING, qui a accepté de nous aider dans la préparation de notre second mémoire soit assurée de notre reconnaissance.

-:-:-:-:-

TABLE DES MATIERES

	Page
<u>INTRODUCTION.</u>	1
<u>1ère PARTIE : LA PYROLYSE DU NEOPENTANE A L'INSTANT INITIAL.</u>	5
I - Introduction : Les travaux d'ENGEL et coauteurs.	8
II - Résultats expérimentaux et interprétation.	9
III - Comparaison de nos résultats à ceux de PURNELL et coll.	15
IV - Comparaison de nos résultats à ceux de TAYLOR et al.	17
V - Conclusion.	20
<u>2ème PARTIE : INHIBITION DE LA PYROLYSE DU NEOPENTANE.</u>	23
<u>Chapitre I - Mécanisme d'inhibition ou d'accélération, par des corps hydrogénés, de la pyrolyse de substances organiques.</u>	26
I - Schéma cinétique général.	26
II - Etude du premier cas limite : $k_3 (\mu H)_0 \ll k_2$ [A]	32
1°) Sous-cas $\left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{YY}}\right)^{1/2} k_5 < k_3$ [a]	32
2°) Sous-cas $k_3 < \left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{YY}}\right)^{1/2} k_5$ [b]	34
III - Etude du deuxième cas limite : $k_2 \ll k_3 (\mu H)_0$ [B]	34
Cas particulier : $k_2 = k_3 (\mu H)_0$ [C]	35

	Page
<u>Chapitre II - Application du mécanisme au cas de</u>	
<u>1'inhibition de la pyrolyse du néopentane.</u>	38
I - Inhibition par le propène.	40
A - Description et traitement des faits expérimentaux.	40
1°) Produits principaux.	40
2°) Produits mineurs.	43
3°) Consommation de propène.	44
4°) Recherche d'effets de parois.	45
B - Interprétation mécanistique.	45
1°) Mécanisme et considérations théoriques.	45
2°) Produits principaux.	49
3°) Produits mineurs.	52
4°) Consommation de propène.	56
II - Inhibition par l'isobutène.	58
1°) Produits principaux.	60
2°) Produits mineurs.	61
III - Autres inhibiteurs.	65
1°) Toluène.	65
2°) Butènes.	65
3°) Cyclopentadiène.	66
4°) Cyclopentane.	66
Remarque : Accélération de la pyrolyse du néopentane.	67
1°) Gaz chlorhydrique.	67
2°) Hydrogène sulfuré.	68
3°) Méthylmercaptan.	70
4°) Hydrogène.	70
5°) Hydrocarbures éthyléniques.	70

	Page
<u>3ème PARTIE : AUTO-INHIBITION DE LA PYROLYSE DU NEOPENTANE.</u>	73
I - Mécanisme réactionnel et modèle mathématique.	75
II - Etude statistique.	79
III - Ajustement par la méthode des moindres carrés.	81
IV - Intégration directe à partir du mécanisme.	84
V - Comparaison avec l'étude de l'inhibition par l'isobutène.	85
<u>4ème PARTIE : DISCUSSION.</u>	89
I - Stabilité du radical libre Y. .	91
II - Réactions d'addition.	92
1°) Processus possibles.	92
2°) Cas du propène.	93
3°) Influence de l'éthylène et du benzène.	94
III - Travaux de PURNELL et coll.	96
IV - Autres théories de l'inhibition.	102
1°) Intervention de processus hétérogènes.	102
2°) Processus moléculaires.	103
3°) Théorie de REE, YANG et EYRING.	104
Limites du mécanisme ($\mu H, YH$).	105
<u>RESUME ET CONCLUSIONS.</u>	107
<u>ANNEXES.</u>	125
1 - Méthodes expérimentales.	127
2 - Influence des impuretés (oxygène et butane n-) dans la pyrolyse du néopentane.	131

	Page
3 - La réaction thermique complexe du propène.	137
4 - La réaction thermique complexe de l'isobutène.	141
5 - Méthodes de détermination de la vitesse initiale.	143
1°) Méthodes graphiques d'extrapolation.	143
2°) Formules empiriques.	145

<u>BIBLIOGRAPHIE.</u>	147
-----------------------	-----

<u>FIGURES.</u>	157
-----------------	-----

-:-:-:-:-

INTRODUCTION

Les réactions de pyrolyse ("cracking") en phase gazeuse des hydrocarbures saturés ont donné lieu à un nombre considérable de recherches, tant universitaires qu'industrielles [cf. par ex. (1) à (6)]. Ces réactions présentent une grande importance, aussi bien sur le plan fondamental que sur le plan pratique. Aussi, le laboratoire de Chimie Générale de Nancy a-t-il consacré une part importante de son activité à leur étude.

En 1965, lorsque nous avons commencé ce travail, des recherches y étaient en cours sur la pyrolyse de l'isobutane, de l'isopentane et de l'éthane.

Dans le cadre de ces études, il nous a paru intéressant d'examiner la pyrolyse du néopentane. Bien qu'ayant fait l'objet de très peu de travaux antérieurs, il était connu qu'elle avait lieu selon une seule équation stoechiométrique principale.

En raison de sa simplicité apparente, cette réaction semblait bien adaptée à l'étude des processus d'initiation et de terminaison ; dans la plupart des autres cas, en effet, la complexité des mélanges à analyser est telle qu'elle rend difficile, sinon impossible, toute étude de ce genre.

Un deuxième aspect de ces réactions de pyrolyse a retenu notre attention. S'il est bien connu depuis près de 30 ans que l'addition de faibles quantités de substances inhibitrices, telles que le propène, peut réduire très fortement la vitesse de décomposition

d'hydrocarbures saturés, d'éthers ou d'aldéhydes (⁷), par contre, le mécanisme de l'inhibition demeure l'objet de vives controverses (⁸).

Par ailleurs, un certain nombre de travaux décrivent l'influence accélératrice, sur ces mêmes pyrolyses, de substances hydrogénées telles que HCl ou H₂S [cf. par ex. (⁹) (¹⁰)]. De tels effets ne peuvent pas s'expliquer par le mécanisme classique d'accélération dans lequel la pyrolyse de la substance organique est induite par le corps ajouté (azométhane, oxyde d'éthylène...).

Dans ce qui suit, nous avons d'abord examiné la décomposition thermique du néopentane. Après avoir effectué une étude théorique de l'accélération et de l'inhibition, par des corps hydrogénés, de la pyrolyse de substances organiques, susceptible d'interpréter les effets cinétiques précités, nous avons étudié expérimentalement l'inhibition et l'auto-inhibition de la pyrolyse du néopentane et examiné plus rapidement son accélération.

En 1966, nous avons présenté un mémoire décrivant un mécanisme théorique d'accélération ou d'inhibition de réactions en chaînes de décomposition (¹¹). Certaines de nos observations et conclusions ont déjà été résumées dans des Notes en 1968 [(¹²) à (¹⁶)] et 1969 [(¹⁷) à (¹⁹)] ou ont fait l'objet de communications dans des congrès internationaux en 1967 (²⁰) et 1969 (²¹).

Pendant l'exécution de ce travail (1965-1969) sont parus quelques mémoires, en particulier, en 1969, ceux de PURNELL et coll. (²²) et de TAYLOR et al. (²³), que nous discuterons.

Dans une première partie, nous étudierons la pyrolyse du néopentane à l'instant initial, en l'absence d'additifs.

Dans une seconde partie, nous rappellerons d'abord brièvement le mécanisme théorique d'inhibition ou d'accélération que nous avons proposé (¹¹). Nous en confronterons les prévisions avec l'expérience, dans le cas de l'inhibition de la pyrolyse du néopentane par des hydrocarbures possédant un atome H porté par un carbone en α d'une double liaison (propène et isobutène essentiellement).

Dans une troisième partie, nous effectuerons l'étude de l'auto-inhibition de la pyrolyse du néopentane, à la lumière des résultats de la seconde partie.

La quatrième partie de ce travail sera une discussion des mécanismes d'inhibition et d'auto-inhibition.

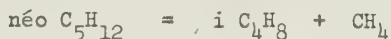
PREMIERE PARTIE

LA PYROLYSE DU NEOPENTANE

A L'INSTANT INITIAL

-:-:-:-

La pyrolyse du néopentane, contrairement à celle de l'éthane, a fait l'objet de travaux peu nombreux. On sait cependant depuis assez longtemps qu'elle peut se traduire essentiellement par une seule équation stoechiométrique principale :



comme l'ont montré par exemple FREY et HEPP en 1933 ⁽²⁴⁾ et PEARD, STUBBS, HINSHELWOOD et DANBY en 1952 ⁽²⁵⁾.

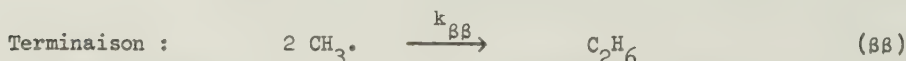
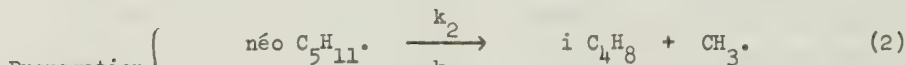
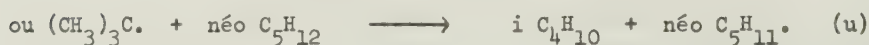
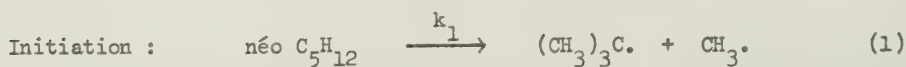
Nous retiendrons et discuterons tout particulièrement les travaux d'ENGEL, COMBE, LETORT et NICLAUSE ⁽²⁶⁾ publiés en 1955-57. Depuis cette période, ANDERSON et BENSON ont étudié le transfert catalytique par HCl dans la pyrolyse du néopentane ⁽⁹⁾ et TSANG a examiné le processus d'initiation de cette décomposition thermique au moyen d'un tube à ondes de choc en présence de toluène ⁽²⁷⁾.

Au cours du présent travail, nous avons eu connaissance des résultats récents (1969) de PURNELL et coll. ⁽²²⁾ et de TAYLOR et al. ⁽²³⁾ que nous discuterons en détail au cours de cette Première Partie.

Nous nous attacherons surtout à mettre en évidence les caractéristiques cinétiques de la réaction extrapolées à l'instant initial. Nous reprendrons dans la Troisième Partie l'étude de cette réaction à des avancements sensibles.

I - INTRODUCTION : LES TRAVAUX D'ENGEL et COAUTEURS ⁽²⁶⁾.

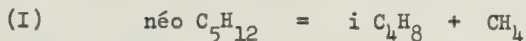
ENGEL, COMBE, LETORT et NICLAUSE ⁽²⁶⁾ ont étudié la pyrolyse du néopentane par des mesures manométriques. Le mécanisme radicalaire en chaînes longues suivant rend compte des caractéristiques cinétiques globales de la réaction à l'instant initial :



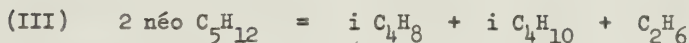
En supposant que le processus d'initiation (1) est d'ordre un et que le processus de terminaison ($\beta\beta$) est d'ordre deux, ce mécanisme est en accord avec l'ordre initial global $n_o = 3/2$, qui a été déterminé manométriquement ⁽²⁶⁾ et qui doit représenter l'ordre de production de CH_4 (ou de $i \ C_4H_8$) :

$$\left[\frac{d(CH_4)}{dt} \right]_o = k_3 \left(\frac{k_1}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} (\text{néo } C_5H_{12})_o^{3/2}$$

D'après ce schéma simple, la pyrolyse du néopentane impliquerait l'équation stoechiométrique primaire principale :



et les équations stoechiométriques primaires mineures :



Enfin, on s'attendrait à avoir :

$$\left[\frac{d(H_2)}{dt} \right]_0 + \left[\frac{d(i C_4H_{10})}{dt} \right]_0 = \left[\frac{d(C_2H_6)}{dt} \right]_0 = k_1 (\text{néo } C_5H_{12})_0$$

Afin de comparer ces prévisions à l'expérience, nous avons utilisé la chromatographie en phase gazeuse pour étudier la pyrolyse du néopentane à faible avancement.

Nous avons tenté également d'expliquer l'allure fortement auto-inhibée de la réaction déjà observée par ENGEL (²⁶) [cf. Troisième Partie].

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION.

La réaction a été étudiée à l'aide d'un montage statique à volume constant, dans des réacteurs de Pyrex, généralement vides, de rapport surface sur volume (en abrégé s/v) égal à 0,9 cm⁻¹, à des températures comprises entre 450 et 530°C et à des pressions initiales de néopentane comprises entre 25 et 200 mm Hg.*

* Nous décrivons rapidement l'appareillage utilisé en Annexe 1.

Le néopentane utilisé a une pureté moyenne voisine de 99,95 % molaire ; la seule impureté décelable est le butane n-. Des précautions ont été prises pour opérer, autant que faire se peut, en l'absence d'oxygène. Il convient de noter que la cinétique de la pyrolyse du néopentane est beaucoup moins sensible à la présence de traces d'oxygène que celle d'autres alcanes. Nous estimons, et des expériences entreprises avec des additions systématiques de traces d'oxygène le confirment (voir Annexe 2), que, dans le domaine de température exploré, les traces d'oxygène qui pourraient subsister n'ont pas d'influence notable sur la cinétique de la réaction. Ces traces sont, d'après des dosages par chromatographie en phase gazeuse, inférieures ou égales à 0,02 %.

1 - L'analyse des produits de réaction par chromatographie en phase gazeuse montre que l'équation (I) représente bien la stoechiométrie primaire principale de pyrolyse du néopentane (fig. 1).

On note toutefois un léger excès (croissant avec l'avancement) du méthane sur l'isobutène.

En accord avec le mécanisme précité, il apparaît primairement de petites quantités d'hydrogène et d'éthane et des traces d'isobutane.

Mais il se forme primairement aussi de petites quantités de méthyl-2 butène-1 (fig. 2).

La vitesse initiale d'apparition de H_2 est notablement supérieure à celle de formation de C_2H_6 . Les vitesses initiales d'apparition des produits primaires mineurs sont compatibles avec la relation suivante [fig. 2, courbes (1) et (2)] :

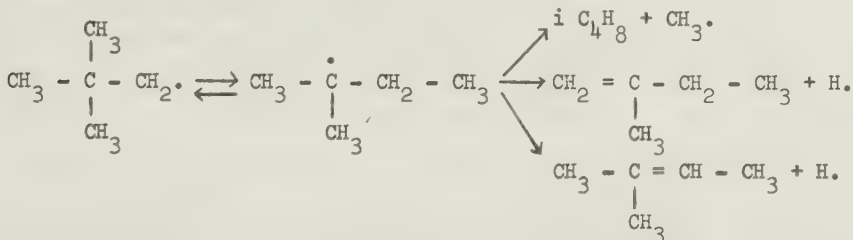
$$\left[\frac{d(H_2)}{dt} \right]_0 - \left[\frac{d(\text{méthyl-2 butène-1})}{dt} \right]_0 + \left[\frac{d(i\text{ C}_4\text{H}_{10})}{dt} \right]_0 \approx \left[\frac{d(C_2H_6)}{dt} \right]_0$$

Ceci nous conduit à ajouter aux équations (II) et (III) la nouvelle stoechiométrie primaire mineure :



Il est actuellement difficile de préciser avec certitude les processus "accessoires" responsables de cette stoechiométrie (IV).*

a) Elle pourrait être due à un processus d'isomérisation du radical néopentyle en radical terpentyle ; la décomposition de ce dernier conduirait à la formation, soit d'une molécule d'isobutène et d'un radical libre méthyle [comme le processus (2)], soit d'une molécule de méthyl-2 butène-1 (ou, avec une probabilité moindre, de méthyl-2 butène-2) et d'un atome libre H. :



b) La production de méthyl-2 butène-1 pourrait aussi résulter de l'addition de radicaux méthyles sur des molécules d'isobutène ; elle serait alors théoriquement secondaire, mais pourrait avoir pratiquement une allure pseudo-primaire, si cette complication intervenait dès un avancement très faible.

c) La formation de méthyl-2 butène-1 pourrait enfin provenir du processus (BY) de combinaison de radicaux libres méthyles et méthylallyles, ceux-ci ayant pour origine l'auto-inhibition de la réaction par l'isobutène (cf. Troisième Partie) ; comme dans le cas précédent, la formation de méthyl-2 butène-1 serait alors théoriquement secondaire, mais pourrait avoir pratiquement une allure pseudo-primaire, dans la mesure où la concentration du radical libre méthylallyle augmenterait très vite en début de réaction.

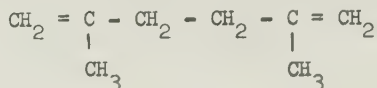
$$\text{Avec l'hypothèse (c), } \left\{ \frac{d[(\text{H}_2) + (\text{i C}_4\text{H}_{10})]}{dt} \right\}_0 \text{ serait}$$

représentatif de la vitesse initiale du processus d'initiation (1). Mais il convient de noter que la réaction (IV) peut être inhibée presque totalement par addition d'une quantité suffisante de propène. Ceci nous conduit à penser que cette hypothèse (c) est moins vraisemblable que les hypothèses (a) et (b) ; dans ces conditions, la

* De telles complications ont déjà été observées au laboratoire dans la pyrolyse en chaînes de l'acétaldéhyde (28) (29).

vitesse initiale du processus d'initiation (1) serait plutôt représentée par $\left\{ \frac{d [(H_2) - (\text{méthyl-2 butène-1}) + (i C_4H_{10})]}{dt} \right\}_0$, ce que nous admettrons dans ce qui suit.

On observe aussi la formation de traces d'éthylène, de propène (fig. 3), de méthyl-2 butène-2, d'isoprène (fig. 4) et d'allène. Mais les vitesses initiales de production de ces traces sont faibles par rapport aux vitesses d'apparition de H_2 , de C_2H_6 et du méthyl-2 butène-1. Enfin, si on ne décèle pas de traces appréciables de diméthyl-2,2 butane, on observe, par contre, la formation de traces de diméthyl-2,5 hexadiène-1,5 (fig. 5) :



L'interprétation de la formation de ce diène sera donnée dans la 3ème Partie de ce mémoire. En Annexe 2, nous discutons l'influence des impuretés contenues dans l'hydrocarbure de départ sur la production de certaines de ces traces.

2 - D'après ce qui précède :

$$v_o = \left\{ \frac{d [(H_2) - (\text{méthyl-2 butène-1}) + (i C_4H_{10})]}{dt} \right\}_0 = \left[\frac{d (C_2H_6)}{dt} \right]_0$$

doit représenter très sensiblement la vitesse initiale du processus d'initiation (1) : k_1 (néo C_5H_{12})₀.

L'allure très fortement auto-inhibée de la courbe représentative de la formation de C_2H_6 rend illusoire la détermination de v_o par la pente de la tangente à l'origine de cette courbe. Aussi, avons-nous préféré déterminer l'ordre de l'initiation, soit à partir d'une méthode d'extrapolation sur la courbe (2) de la figure 2, soit en prenant comme mesure de v_o la pente de la tangente à l'origine de la courbe (1) de la figure 2.

Le processus (1) est d'ordre 1 (fig. 6).

Entre 450 et 530°C, sa constante de vitesse $k_1 = \frac{v_o}{(\text{néo } C_5H_{12})_0}$

est sensiblement donnée par la relation [fig. 7 droite (a)] :

$$k_1 \approx 10^{16,8} \cdot \exp \left(- \frac{82\,000}{RT} \right) s^{-1} \quad (A)$$

Cette expression diffère un peu de celle obtenue par TSANG (²⁷) à beaucoup plus haute température (vers 900°C) et par une méthode très différente (tube à ondes de choc, en présence de toluène) :

$$k_1 \approx 10^{16,1} \cdot \exp \left(- \frac{78\,200}{RT} \right) s^{-1}$$

3 - La pyrolyse du néopentane selon (I) présente une allure fortement auto-inhibée (fig. 1). Par suite, nous avons habituellement déterminé la vitesse initiale V_0 de formation de méthane par une méthode d'optimisation au moyen d'un calculateur électronique (voir 3ème Partie).

Cette vitesse initiale V_0 est pratiquement indépendante du rapport s/v du réacteur ($0,9 \leq s/v \text{ cm}^{-1} \leq 11$) ; de la même manière, le dépôt de PbO sur les parois n'affecte pas sensiblement la formation des produits principaux ni V_0 (fig. 1). La réaction apparaît ainsi comme essentiellement homogène dans nos conditions expérimentales, y compris à des températures relativement basses (410°C).

Des expériences systématiques, effectuées à 480 et 512°C, montrent que l'ordre initial global n_0 de production de CH_4 augmente un peu avec la pression initiale de néopentane et tend vers 3/2 (fig. 8) ; cette valeur est pratiquement atteinte à partir de 100 mm Hg environ, en accord avec la détermination manométrique d'ENGEL et coauteurs (²⁶) entre 80 et 450 mm Hg.

Puisque le processus d'initiation (1) est d'ordre 1 (voir ci-dessus), la variation de n_0 avec la pression indique que la constante de vitesse $k_{\beta\beta}$ du processus ($\beta\beta$) de combinaison de deux radicaux libres $CH_3\cdot$ augmente d'abord avec la pression, puis en

devient pratiquement indépendante au-delà de 100 mm Hg environ (fig. 9). En accord avec cette interprétation, l'addition d'azote (95 mm Hg) lors de la pyrolyse du néopentane à basse pression (25 mm Hg) diminue la vitesse initiale V_0 d'apparition de CH_4 (fig. 8 et 9).

Des recherches indépendantes sur la pyrolyse de l'acétaldéhyde et sur celle de l'éthane confirment cette influence de la pression sur $k_{\beta\beta}$ en-dessous de 100 mm Hg environ ⁽¹⁶⁾.

L'étude expérimentale de l'influence de la température (entre 390 et 530°C) sur la vitesse initiale V_0 de production de méthane (vers 100 mm Hg de pression initiale) permet de déterminer l'expression de la constante de vitesse globale k_0 (fig. 10) :

$$k_0 \approx 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{50\,000}{RT}\right) \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{B})$$

Cette relation est proche de celle obtenue manométriquement par ENGEL et coauteurs ⁽²⁶⁾ et confirmée par ANDERSON et BENSON ⁽⁹⁾ :

$$k_0 \approx 10^{13,2} \cdot \exp\left(-\frac{51\,500}{RT}\right) \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

et de celle que l'on peut calculer :

$$k_0 = k_3 \left(\frac{k_1}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} \approx 10^{12,9} \cdot \exp\left(-\frac{51\,000}{RT}\right) \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

à partir de l'évaluation précédente (A) de k_1 et de la valeur moyenne de déterminations indépendantes ⁽³⁰⁾ de $k_3 k_{\beta\beta}^{-1/2}$:

$$k_3 k_{\beta\beta}^{-1/2} \approx 10^{4,5} \cdot \exp\left(-\frac{10\,000}{RT}\right) \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$$

Une détermination récente ⁽³¹⁾ donne une énergie d'activation un peu plus élevée pour ce processus (3), mais elle a été effectuée à partir de radicaux CD_3 .

Au cours de ce travail, nous avons eu connaissance de résultats obtenus par FRANK et SACKETT (³²) sur la pyrolyse du néopentane. Ces auteurs trouvent un ordre global 3/2 et une énergie d'activation globale de 52 kcal/mole, ce qui est en accord avec nos observations.

*

*

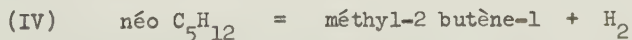
Dans ce qui suit, nous allons comparer nos observations et conclusions, qui ont été résumées dans des communications en 1968 (¹⁵) et 1969 (²¹) à celles publiées tout récemment (1969) par deux groupes de chercheurs (²²) (²³) (³³).

III - COMPARAISON DE NOS RESULTATS A CEUX DE PURNELL et COLL. (²²).

PURNELL et coll. (²²) ont étudié la pyrolyse auto-inhibée du néopentane à de faibles avancements, entre 440 et 550°C, dans le domaine de pression initiale 20-550 mm Hg et dans des réacteurs de silice.

De nombreuses observations et conclusions de ce travail confirment les nôtres. Néanmoins il reste un certain nombre de divergences, en particulier sur les points suivants.

1 - PURNELL et coll. ne mentionnent pas la stoechiométrie primaire mineure :



Contrairement à nous, ces auteurs supposent que la vitesse initiale de production d'hydrogène est pratiquement égale à celle de formation d'éthane et qu'elle représente une mesure correcte de la

vitesse du processus d'initiation (1) ; ils établissent alors l'expression suivante de la constante de vitesse k_1 [fig. 7, droite (b)]* :

$$k_1 \approx 10^{18} \cdot \exp \left(- \frac{85\,800}{RT} \right) \text{ s}^{-1}$$

Cette relation diffère quelque peu de notre expression (A) pour k_1 ; cette dernière, au contraire, est très proche de l'expression moyenne suggérée par PURNELL et coll. pour représenter approximativement l'ensemble de leurs résultats et de ceux de TSANG (27) :

$$k_1 \approx 10^{17} \cdot \exp \left(- \frac{82\,000}{RT} \right) \text{ s}^{-1}$$

2 - PURNELL et coll. ne mentionnent pas de diminution de l'ordre initial n_o de production de méthane en-dessous de 100 mm Hg environ et n'observent pas d'effet inhibiteur d'un gaz inerte sur la pyrolyse du néopentane à basse pression.

3 - PURNELL et coll. donnent l'expression suivante de la constante de vitesse globale k_o de production de CH_4 :

$$k_o \approx 10^{15,2} \cdot \exp \left(- \frac{55\,300}{RT} \right) \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'étude de l'auto-inhibition de la réaction conduit ces auteurs à une autre évaluation de k_o :

$$k_o = k_3 \left(\frac{k_1}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} \approx 10^{15,6} \cdot \exp \left(- \frac{58\,100}{RT} \right) \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Ces deux expressions de k_o (surtout la seconde) diffèrent notablement de celle (B) que nous avons déterminée et semblent difficilement compatibles avec les expressions probables de k_1 et de $k_3 k_{\beta\beta}^{-1/2}$.

* Avec cette hypothèse, nos résultats expérimentaux conduiraient à l'expression :

$$k_1 \approx 10^{17,8} \cdot \exp \left(- \frac{84\,000}{RT} \right) \text{ s}^{-1}$$

IV - COMPARAISON DE NOS RESULTATS A CEUX DE TAYLOR et AL. ⁽²³⁾ ⁽³³⁾.

Récemment, TAYLOR, HUTCHINGS et FRECH ⁽²³⁾, utilisant un réacteur dynamique sans parois, ont donné l'expression suivante de la vitesse globale de décomposition homogène du néopentane entre 650 et 800°C :

$$-\left[\frac{d(\text{néo } C_5H_{12})}{dt}\right]_0 \approx 10^{16,9} \cdot \exp\left(-\frac{80500}{RT}\right) \cdot (\text{néo } C_5H_{12})_0 \text{ mole.cc}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (C)}$$

Les caractéristiques cinétiques de la réaction à "haute" température (dans un réacteur dynamique sans parois) sont donc très différentes de celles déterminées vers 500°C (dans un réacteur statique classique) : ordre global égal à 1 (au lieu de 3/2) et énergie d'activation globale égale à 80,5 (au lieu de 50) kcal/mole.

De plus, TAYLOR et al. trouvent qu'à "haute" température, l'hydrogène et l'éthane sont des produits principaux de la réaction.

D'après les auteurs précités, les différences entre leurs observations à "haute" température et celles faites vers 500°C seraient dues à l'intervention, dans les expériences à "basse" température, de processus hétérogènes (aux parois du réacteur), conduisant à la formation de méthane et d'isobutène.

Discussion.

L'interprétation de TAYLOR et al. ⁽²³⁾ ne nous paraît pas satisfaisante ⁽¹⁹⁾. En effet, aucune influence des parois n'a été observée dans la pyrolyse du néopentane entre 400 et 500°C [cf. ci-dessus et ⁽¹⁵⁾ ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾].

Nous pensons que les différences entre les résultats obtenus entre 650 et 800°C ⁽²³⁾ et ceux obtenus entre 450 et 550°C [présent

travail et $(^9) (^{15}) (^{21}) (^{22}) (^{26})$] proviennent essentiellement du fait que la longueur de chaînes de la réaction homogène :

$$\frac{k_3}{2 (k_1 k_{\beta\beta})^{1/2}} (\text{néo } C_5H_{12})_o^{1/2}$$

diminue assez rapidement quand la température augmente [comme la fonction : $\exp (+ \frac{32\,000}{RT})$].

Le calcul rigoureux de la vitesse initiale globale de décomposition du néopentane, à partir du mécanisme homogène proposé au début de ce mémoire, conduit à la relation suivante :

$$- \left[\frac{d (\text{néo } C_5H_{12})}{dt} \right]_o = [2 k_1 + k_o (\text{néo } C_5H_{12})_o^{1/2}] (\text{néo } C_5H_{12})_o \quad (D)$$

$$\text{avec : } k_o = k_3 \left(\frac{k_1}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2}$$

Les variations de la fonction (D) avec la température sont représentées par la figure 11, en adoptant les expressions (A) et (B) déterminées précédemment pour k_1 et k_o respectivement et à une concentration initiale de néopentane de 10^{-6} mole.cc⁻¹.

La comparaison des termes $2 k_1$ et $k_o (\text{néo } C_5H_{12})_o^{1/2}$ conduit aux remarques suivantes.

A "basse" température, $2 k_1$ est négligeable devant $k_o (\text{néo } C_5H_{12})_o^{1/2}$ (chaînes "longues"), la relation (D) se réduit pratiquement à $k_o (\text{néo } C_5H_{12})_o^{3/2}$, l'ordre global est très proche de 3/2 et l'énergie d'activation globale de 50 kcal/mole.

A suffisamment "haute" température, au contraire, $k_o (\text{néo } C_5H_{12})_o^{1/2}$ devient négligeable devant $2 k_1$, la vitesse de décomposition du néopentane tend à devenir égale à la vitesse d'initiation $2 k_1 (\text{néo } C_5H_{12})_o$, de sorte que l'ordre global tend vers 1 et l'énergie d'activation globale vers 82 kcal/mole environ.

On comprend alors qu'à "haute" température, TAYLOR et al. ⁽²³⁾ aient trouvé un ordre global voisin de 1 et une constante de vitesse globale [cf. (C)] peu différente de notre évaluation (A) et de celles d'autres auteurs ⁽²²⁾ ⁽²⁷⁾ de la constante de vitesse k_1 du processus d'initiation (1).^{*}

Le raccourcissement des chaînes par élévation de température permet aussi de comprendre qu'à "haute" température ⁽²³⁾ ⁽²⁷⁾, l'hydrogène et l'éthane deviennent des produits principaux de la réaction et qu'il se forme plus d'isobutène que de méthane [l'équation stoechiométrique (II) n'est plus mineure].

En conclusion, le mécanisme homogène proposé permet de rendre compte de la vitesse initiale de pyrolyse du néopentane dans tout le domaine de température exploré (450-800°C). Les mesures faites entre 450 et 550°C [présent travail et ⁽⁹⁾ ⁽¹⁵⁾ ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾ ⁽²⁶⁾] et celles obtenues entre 650 et 800°C ⁽²³⁾ correspondent pratiquement à deux cas limites de la même expression cinétique générale (D).

Remarque :

Dans une courte communication, TAYLOR et al. ⁽³³⁾ ont signalé tout récemment qu'un garnissage d'acier inoxydable accélère la réaction globale de pyrolyse du néopentane, diminue son énergie d'activation et augmente le rapport méthane sur éthane. Mais il est possible que ce garnissage accélère la décomposition secondaire de produits primaires (isobutène en particulier), plutôt que la pyrolyse primaire du néopentane. Il convient d'ailleurs de noter à ce propos que, d'après TAYLOR et al. ⁽³³⁾, "une décomposition secondaire moindre de l'isobutène avec le garnissage de carbone, comparée à celle due au garnissage d'acier inoxydable, est vraisemblablement observée".

* Il est donc vraisemblable qu'en opérant vers 900°C (tube à ondes de choc), TSANG ⁽²⁷⁾ n'avait pratiquement pas besoin d'ajouter de toluène (inhibiteur de la réaction en chaînes) pour atteindre la vitesse du processus (1) dans la pyrolyse du néopentane.

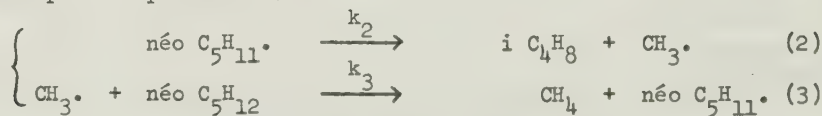
Nous pensons donc que ces expériences ne permettent pas de conclure que les caractéristiques cinétiques déterminées pour la pyrolyse primaire du néopentane, vers 500°C, dans un réacteur statique classique [présent travail et ⁽⁹⁾ ⁽¹⁵⁾ ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾ ⁽²⁶⁾] sont dues en grande partie à des effets de surface, qui, d'ailleurs, n'ont pas été observés [voir précédemment et ⁽¹⁵⁾ ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾].

V - CONCLUSION.

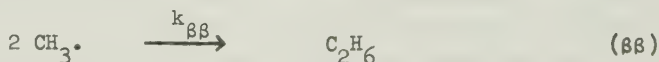
La pyrolyse du néopentane vers 500°C est une réaction complexe. Cependant, à l'instant initial, cette décomposition thermique peut être essentiellement représentée par un mécanisme homogène, en chaînes longues initiées par le processus d'ordre un :



propagées par les processus :



et terminées par le processus ($\beta\beta$), pratiquement d'ordre deux au-dessus de 100 mm Hg :



La constante de vitesse du processus monomoléculaire (1) est approximativement donnée par l'expression :

$$k_1 \approx 10^{16,8} \cdot \exp\left(-\frac{82\,000}{RT}\right) s^{-1}$$

La constante de vitesse initiale de la réaction globale (ordre 3/2) est approximativement égale à :

$$k_0 = k_3 \left(\frac{k_1}{k_{\beta\beta}}\right)^{1/2} = 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{50\,000}{RT}\right) \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot s^{-1}$$

La longueur de chaînes de la réaction décroît assez rapidement lorsqu'on augmente la température, si bien qu'à suffisamment "haute" température, la vitesse initiale de décomposition du néopentane tend à devenir égale à la vitesse d'initiation : $2 k_1$ (néo C_5H_{12})_o.

-:-:-:-

DEUXIEME PARTIE

I N H I B I T I O N

D E L A P Y R O L Y S E D U N E O P E N T A N E

-:-:-

Nous résumerons d'abord, dans un premier chapitre, le mécanisme théorique d'accélération ou d'inhibition de la pyrolyse de substances organiques, par des corps hydrogénés, qui a fait l'objet d'une étude détaillée publiée en 1966 (¹¹).

Dans un second chapitre, nous appliquerons les résultats de ce travail à l'étude de l'inhibition de la pyrolyse du néopentane.

CHAPITRE I

Mécanisme d'inhibition ou d'accélération,

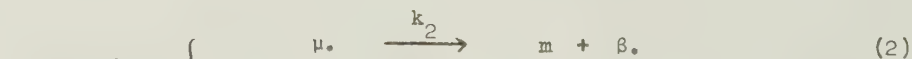
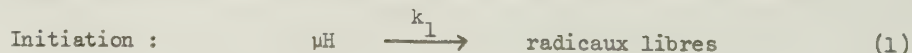
par des corps hydrogénés,

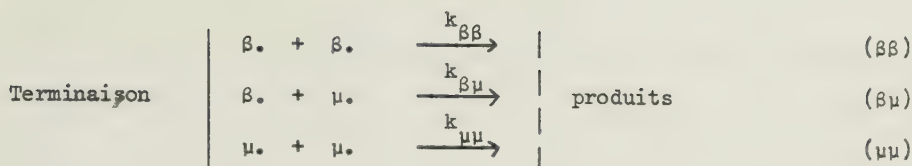
de la pyrolyse de substances organiques.

Dans ce qui suit, nous proposons un mécanisme de modification de la vitesse initiale de décomposition thermique homogène d'une substance organique par addition d'un corps hydrogéné. Ce mécanisme peut s'étendre aux décompositions homogènes photochimiques ; il s'applique également à l'étude au cours du temps de certaines pyrolyses auto-inhibées, en particulier à celle du néopentane, comme nous le verrons dans la Troisième Partie de ce travail.

I - SCHEMA CINETIQUE GENERAL.

A l'instant initial, le mécanisme de pyrolyse homogène, en chaînes, d'une substance organique (alcane par ex.) peut souvent être schématisé de la manière suivante, en utilisant le symbolisme " β, μ " ⁽³⁴⁾ :





Dans ce schéma, μH représente la substance organique pyrolysée, $\mu.$ désigne le radical libre porteur de chaînes qui se décompose monomoléculairement [processus de propagation (2)] et $\beta.$ désigne le radical libre porteur de chaînes qui réagit bimoléculairement avec μH en lui arrachant un atome H [processus de propagation (3)]. Enfin, m et βH désignent les produits principaux de pyrolyse de μH .

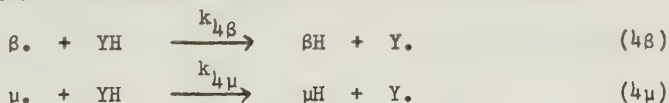
Le mécanisme écrit ci-dessus représente symboliquement, mais rigoureusement, la pyrolyse homogène de substances n'impliquant qu'une seule équation stoechiométrique principale. Il en est ainsi pour la décomposition thermique du néopentane.

Ce mécanisme " β, μ " ne doit être considéré que comme schématique dans le cas de substances dont la pyrolyse implique plusieurs équations stoechiométriques principales. En effet, la chaîne cinétique comporte alors plusieurs sortes de "maillons" de décomposition ; il y a plusieurs sortes de radicaux $\beta.$ ($\beta_1., \beta_2., \dots$) et plusieurs formes isomères du radical $\mu.$ (cas de l'isobutane et de l'isopentane).

Rappelons enfin que la pyrolyse de certains hydrocarbures saturés ne peut être considérée comme homogène (en première approximation) que dans certaines conditions. Alors que la pyrolyse du néopentane apparaît comme homogène (cf. 1ère Partie), il n'en est pas rigoureusement de même de celle de l'éthane par exemple ⁽³⁵⁾.

Supposons maintenant qu'on décompose cette substance organique μH en présence d'un autre corps (minéral ou organique) YH comportant également un atome d'hydrogène "mobile".

Les porteurs de chaînes $\beta.$ et $\mu.$ vont alors pouvoir réagir aussi avec YH en donnant naissance à de nouveaux radicaux libres $\text{Y}.$:

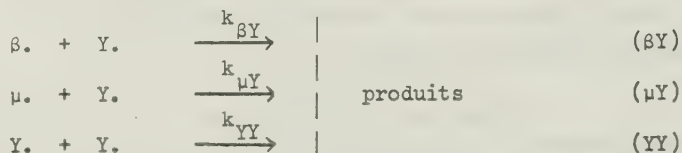


et les radicaux libres Y. vont pouvoir réagir avec μH :



On remarque que le processus (5) est l'inverse du processus (4 μ) et régénère la substance YH consommée dans les processus (4 β) et (4 μ).

En présence du corps YH ajouté, il peut en outre apparaître trois nouveaux processus de terminaison des chaînes :



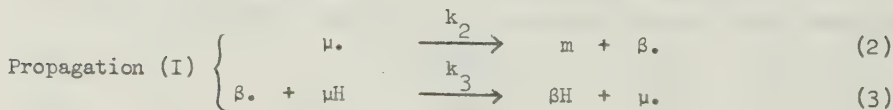
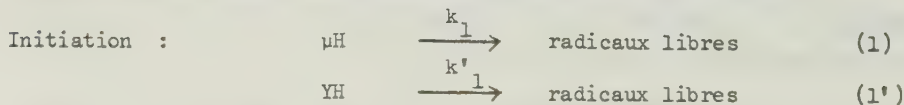
Enfin, la présence de YH peut éventuellement augmenter la vitesse d'initiation des chaînes, si le processus :

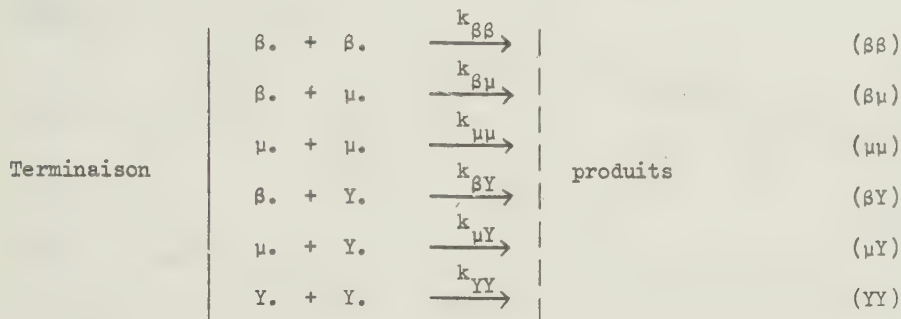
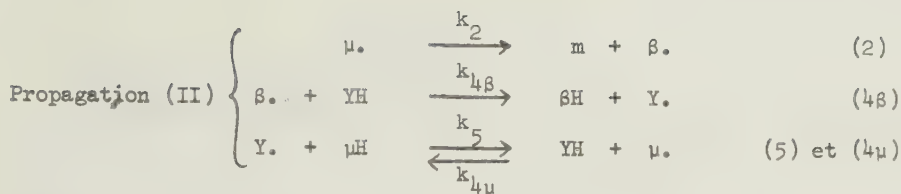


a une vitesse non négligeable devant celle du processus (1).

Telles sont les complications les plus vraisemblables qu'on peut prévoir, en ajoutant YH à la substance organique μH qu'on pyrolyse, si, contrairement au radical $\mu.$, le radical Y. est thermiquement stable, ce que nous supposerons ici.

Le mécanisme de pyrolyse, à l'instant initial, de μH en présence de YH peut alors être représenté symboliquement comme suit :





En l'absence de YH , les radicaux libres $\beta.$ et $\mu.$ ne peuvent propager que la décomposition en chaînes de μH selon (I).

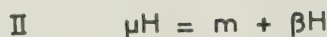
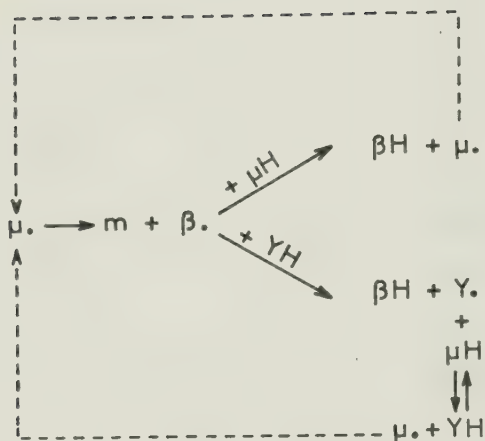
Mais le mécanisme proposé implique qu'en présence de YH , il se propage également un autre type (II) de décomposition en chaînes de μH , faisant participer de nouveaux radicaux libres $Y.$, mais conduisant à la même équation stoechiométrique que (I), à savoir :



On note que, dans ce schéma, YH n'est pas consommé dans la propagation des chaînes ; par contre, des trois nouveaux processus de terminaison (βY) , (μY) et (YY) , le dernier au moins conduit à une consommation de YH .

Il se propage alors simultanément, dans le milieu, deux types de réactions en chaînes de décomposition de μH . Le tableau ci-après représente schématiquement ces deux types de propagation de chaînes.

Stœchiométrie



En présence de γH , la "chaîne cinétique" de la réaction globale de décomposition de μH est complexe : elle comporte un certain nombre de "maillons" représentatifs de chacun des deux types de propagation (I) et (II).

On peut montrer ⁽¹¹⁾ que, dans le cas général, γH exerce, à la fois, sur la pyrolyse de μH :

- une influence inhibitrice, due au fait que γH tend à faire apparaître de nouveaux processus de terminaison des chaînes,
- une influence accélératrice, due au fait que γH fait apparaître un nouveau type (II) de décomposition en chaînes de μH ,
- éventuellement, une seconde influence accélératrice, si la présence de γH accroît sensiblement la vitesse d'initiation des chaînes.

Désignons par $\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}}$ le rapport des vitesses initiales

de pyrolyse de μH en présence ou en l'absence de YH , toutes autres choses égales par ailleurs*. Ce rapport sera évidemment inférieur à 1 si le résultat des influences cinétiques opposées de YH est une inhibition ; il sera supérieur à 1 dans le cas contraire.

Notons que, lors de la décomposition de μH pur, on a (en supposant les chaînes "longues") :

$$\frac{(\beta.)}{(\mu.)} = \frac{k_2}{k_3 (\mu H)_o}$$

Les valeurs relatives de k_2 et de $k_3 (\mu H)_o$ conditionnent donc les concentrations relatives des radicaux libres $\beta.$ et $\mu.$ et, par suite, les importances relatives des trois processus possibles de terminaison ($\beta\beta$), ($\beta\mu$) et ($\mu\mu$) dans la décomposition de μH pur.

L'étude théorique de l'influence cinétique globale de YH dans le cas général serait extrêmement complexe.

Elle est relativement plus simple lorsqu'on envisage l'un ou l'autre des deux cas limites, a priori possibles, suivants :

- 1er cas limite : $k_3 (\mu H)_o \ll k_2$; la concentration quasi-stationnaire des radicaux $\beta.$ est très supérieure à celle des radicaux $\mu.$
- 2ème cas limite : $k_2 \ll k_3 (\mu H)_o$; la concentration quasi-stationnaire des radicaux $\mu.$ est très supérieure à celle des radicaux $\beta.$

Cette étude théorique, qui a été effectuée de façon détaillée, a fait l'objet d'une publication (¹¹). Afin d'alléger la rédaction de ce mémoire, nous allons simplement en rappeler les résultats essentiels.

* même concentration initiale de μH et même température.

Précisons tout de suite que la pyrolyse du néopentane correspond au 1er cas limite, tandis que la décomposition thermique de l'éthane relève du second cas limite ⁽³⁵⁾.

II - ETUDE DU PREMIER CAS LIMITE : $k_3 (\mu\text{H})_0 \ll k_2 [\text{A}]$.

Alors, en l'absence de YH, le processus de terminaison prépondérant est :



et la vitesse initiale de pyrolyse de μH pur s'écrit :

$$(v_0)_{\mu\text{H}} = k_3 \left(\frac{k_1}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} (\mu\text{H})_0^{3/2}$$

Admettons qu'en première approximation, on ait :

$$k_{\beta\text{Y}} = 2 (k_{\beta\beta} k_{\text{YY}})^{1/2}$$

On peut montrer que, dans la mesure où la substance YH n'augmente pas la vitesse d'initiation des chaînes, le résultat global des influences opposées de YH est une inhibition ou, au contraire, une accélération, selon les valeurs relatives de $\left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{\text{YY}}} \right)^{1/2} k_5$ et de k_3 .

$$1^\circ) \text{ Sous-cas : } \left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{\text{YY}}} \right)^{1/2} k_5 < k_3 \quad [\text{a}]$$

Cette inégalité signifie qu'au facteur $\left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{\text{YY}}} \right)^{1/2}$ près, le radical libre Y. est moins réactif que le radical libre β . vis-à-vis de μH .

Comme $k_5 (\mu\text{H})_0 \ll k_2$, le rapport $\frac{(Y.)}{(\beta.)}$ augmente beaucoup plus vite que le rapport $\frac{(\mu.)}{(\beta.)}$ avec $(\text{YH})_0$ ⁽¹¹⁾. A une concentration suffisante de YH, la terminaison des chaînes implique, en plus de $(\beta\beta)$,

les terminaisons nouvelles (βY) et (YY) :



On peut montrer (¹¹) que, si YH n'augmente pas la vitesse d'initiation des chaînes, YH exerce globalement une influence inhibitrice sur la pyrolyse de μH , le rapport $\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}}$ diminuant tout d'abord rapidement, puis tendant lentement vers zéro (inhibition complète), lorsque $(YH)_o$ augmente (cf. fig. 12, courbe 0).

Si, au contraire, YH augmente la vitesse d'initiation, la condition pour que l'addition croissante de YH conduise tout d'abord globalement à une inhibition de la pyrolyse de μH est (cf. courbes 1, 2 et 3 de la fig. 12) :

$$\left(1 + \frac{1}{2} \frac{k'_1}{k_1} \frac{k_3}{k_{4\beta}} \right) \left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{YY}} \right)^{1/2} k_5 < k_3 \quad [a \text{ bis}]$$

Alors, quand $(YH)_o$ augmente, le rapport $\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}}$ décroît de moins en moins vite, puis passe généralement par un minimum très plat, c'est-à-dire ne varie plus que très peu avec $(YH)_o$ dans tout un domaine de valeurs "moyennes" de $(YH)_o$. Si l'on n'expérimentait pas à des valeurs de $(YH)_o$ supérieures, on aurait l'impression que le rapport $\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}}$ tend vers une limite (non nulle). Le mécanisme proposé prévoit donc, dans ce cas, une inhibition "pseudo-limite", sans qu'il soit besoin de supposer la participation d'un processus moléculaire de pyrolyse de μH (hypothèse d'HINSHELWOOD).

Au contraire, si l'on a :

$$\left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{YY}} \right)^{1/2} k_5 < k_3 < \left(1 + \frac{1}{2} \frac{k'_1}{k_1} \frac{k_3}{k_{4\beta}} \right) \left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{YY}} \right)^{1/2} k_5 \quad [a, b \text{ bis}]$$

YH accélère globalement la pyrolyse de μH (cf. courbes 5 et 6 de la

fig. 12), bien qu'au facteur $\left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{YY}}\right)^{1/2}$ près, Y. soit moins réactif que β . vis-à-vis de μH (mais, cette fois, YH accroît nettement la vitesse d'initiation des chaînes).

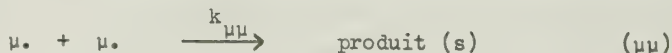
$$2^{\circ}) \text{ Sous-cas : } k_3 < \left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{YY}}\right)^{1/2} k_5 \quad [b]$$

Cette inégalité signifie qu'au facteur $\left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{YY}}\right)^{1/2}$ près, le radical libre Y. est plus réactif que le radical libre β . vis-à-vis de μH .

On peut montrer qu'alors, en ajoutant des concentrations croissantes de YH, on accélère la pyrolyse de μH et que, quand $(YH)_0$ croît, cet effet accélérateur augmente (cf. fig. 13 et 14*), puis passe par un maximum très plat.

III - ETUDE DU DEUXIEME CAS LIMITE : $k_2 \ll k_3 (\mu H)_0$ [B].

Alors, en l'absence de YH, le processus de terminaison prépondérant est :



$$\text{et l'on a : } (V_0)_{\mu H} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{\mu\mu}}\right)^{1/2} (\mu H)_0^{1/2}$$

On peut montrer ⁽¹¹⁾ que, si YH n'augmente pas la vitesse d'initiation des chaînes, YH exerce une influence purement inhibitrice sur la pyrolyse de μH (cf. fig. 15, courbe 0), quelles que soient les valeurs relatives de k_3 et de k_5 .

* Les courbes 0 des figures 13 et 14 correspondent au cas où YH n'augmenterait pas la vitesse d'initiation des chaînes.

Sinon, la condition pour que YH inhibe toujours globalement la pyrolyse de μH est (cf. courbe 1 de la fig. 15) :

$$\frac{k'_1}{k_1} < 2 \frac{k_{4\mu}}{k_5} \left(\frac{k_{YY}}{k_{\mu\mu}} \right)^{1/2}$$

en admettant qu'en première approximation, on ait :

$$k_{\mu Y} = 2 (k_{\mu\mu} k_{YY})^{1/2}$$

Au contraire, si l'on a :

$$2 \frac{k_{4\mu}}{k_5} \left(\frac{k_{YY}}{k_{\mu\mu}} \right)^{1/2} < \frac{k'_1}{k_1}$$

l'addition croissante de YH conduit tout d'abord globalement à une accélération de la pyrolyse de μH (cf. courbes 3, 4 et 5 de la fig. 15).

Cas particulier : $k_2 = k_3 (\mu\text{H})_0$ [C]

Dans ce qui précède, nous avons examiné les cas limites où k_2 est très petit [B] ou, au contraire, très grand [A] devant $k_3 (\mu\text{H})_0$.

Si k_2 était de l'ordre de grandeur de $k_3 (\mu\text{H})_0$, les conséquences cinétiques du mécanisme seraient intermédiaires entre celles déterminées dans les cas limites [A] et [B].

Supposons que l'on ait précisément :

$$k_2 = k_3 (\mu\text{H})_0 \quad [C]$$

Pour simplifier l'examen de ce cas particulier, faisons l'hypothèse que les constantes de vitesse des différents processus possibles de terminaison sont du même ordre de grandeur.

On peut montrer ⁽¹¹⁾ que si YH n'augmente pas la vitesse d'initiation des chaînes, la condition pour que l'addition croissante de YH conduise tout d'abord globalement à une accélération de la décomposition de μH est :

$$\left(1 + \frac{k_{4\mu}}{k_{4\beta}} \right) k_3 < k_5$$

Mais, alors, l'effet accélérateur de YH est très faible :

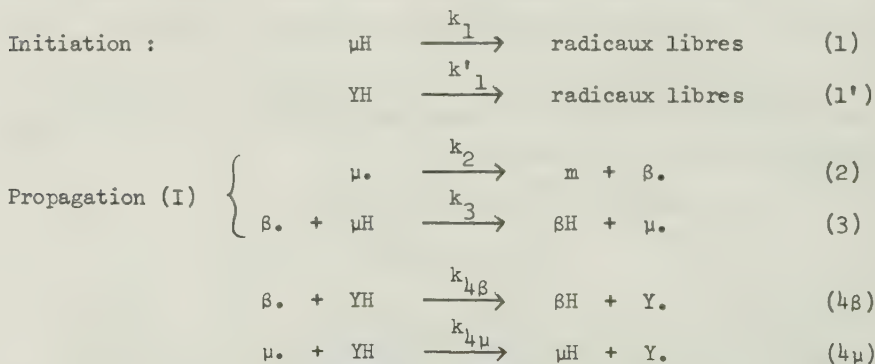
$$\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}} < 2$$

Si, au contraire, YH augmente la vitesse d'initiation des chaînes, la condition pour que l'addition croissante de YH provoque tout d'abord une accélération de la pyrolyse de μH s'écrit :

$$\frac{\left(1 + \frac{k_{4\mu}}{k_{4\beta}}\right)}{\left(1 + \frac{k'_1}{k_1} \frac{k_3}{k_{4\beta}}\right)} k_3 < k_5$$

Remarques -

1 - Dans le cas particulier limite où le radical libre Y. serait non réactif vis-à-vis de μH , le mécanisme de pyrolyse de μH en présence de YH se réduirait à :



Terminaison : processus ($\beta\beta$), ($\beta\mu$), ($\mu\mu$), (βY), (μY) et (YY)

Il ne subsisterait que le type (I) de propagation des chaînes. Il en résulte que l'influence de YH serait purement inhibitrice, si, en outre, YH n'augmentait pas la vitesse

d'initiation des chaînes [processus (1') négligeable devant le processus (1)].

- 2 - Dans le cas particulier limite, où les radicaux libres β . et μ . ne réagiraient pas avec YH et à condition que YH augmente la vitesse d'initiation des chaînes*, le mécanisme de pyrolyse de μH en présence de YH se réduirait à un schéma classique de pyrolyse de μH induite par YH. On aurait alors :

$$\frac{(V_o)_{\mu\text{H}, \text{YH}}}{(V_o)_{\mu\text{H}}} = \left[1 + \frac{k'_1 (Y\text{H})_o}{k_{-1} (\mu\text{H})_o} \right]^{1/2}$$

YH aurait une influence purement accélératrice sur la pyrolyse de μH .

*

*

En résumé, l'étude du mécanisme proposé montre que le résultat global des influences opposées de YH est, selon les cas, une accélération ou, au contraire, une inhibition de la pyrolyse de μH , l'effet de YH pouvant devenir purement accélérateur ou purement inhibiteur dans certaines conditions limites ou encore très faible dans des cas particuliers.

* Sinon, YH n'aurait évidemment aucune influence sur la pyrolyse de μH .

CHAPITRE II

Application du mécanisme au cas de l'inhibition

de la pyrolyse du néopentane.

Pour appliquer les résultats des considérations théoriques précédentes à l'étude de l'inhibition ou de l'accélération de la pyrolyse d'une substance organique μH , il fallait d'abord choisir la substance μH de manière à ce que sa pyrolyse en l'absence d'additif ne présente pas de complications particulières (effets de parois très importants, sensibilité marquée aux traces d'oxygène, par exemple) et ne comporte, si possible, qu'une seule stoechiométrie primaire principale.

La pyrolyse de l'éthane a déjà fait l'objet d'une étude détaillée ; elle a été examinée sans additif et en présence de corps hydrogénés ; les résultats de ce travail ont été comparés aux prévisions faites à partir du mécanisme théorique ⁽³⁵⁾ ⁽³⁶⁾.

Dans la Première Partie du présent mémoire, nous avons étudié la pyrolyse du néopentane pur ; celle-ci répond effectivement aux caractéristiques citées précédemment.* Le schéma cinétique suggéré par ENGEL et coauteurs ⁽²⁶⁾, et que nous avons confirmé analytiquement, montre que le néopentane illustre bien le cas limite $[A]$:

$$k_3 (\mu\text{H})_0 \ll k_2$$

* Le mécanisme de décomposition d'une substance organique μH , proposé dans l'étude théorique, représente symboliquement mais rigoureusement la pyrolyse du néopentane à l'instant initial.

Dans ce qui suit, nous allons étudier l'influence de différentes substances hydrogénées sur la pyrolyse du néopentane, en particulier du propène et de l'isobutène, puis confronter les résultats obtenus avec les prévisions du mécanisme présenté précédemment. Nous discuterons l'ensemble de cette étude dans la Quatrième Partie de ce mémoire.

I - INHIBITION PAR LE PROPÈNE.

La décomposition thermique du néopentane en présence de propène a été étudiée entre 465 et 512°C, dans un réacteur de Pyrex vide, non traité ($s/v \approx 0,9 \text{ cm}^{-1}$), avec une pression initiale de néopentane comprise entre 50 et 200 mm Hg.

A - Description et traitement des faits expérimentaux.

Nous avons généralement utilisé des mélanges néopentane-propène tels que :

$$0,01 \leq x = \frac{(C_3H_6)_0}{(néo C_5H_{12})_0} \leq 1,9$$

Nous allons d'abord nous intéresser à la formation des produits principaux ; les analyses de traces seront décrites ensuite.

1°) Produits principaux.

Les essais préliminaires ont été effectués à 512°C et à une pression initiale partielle de néopentane constante (50 mm Hg).

Sur la figure 16 (courbes B en trait plein), nous avons représenté les résultats analytiques bruts lors de la pyrolyse de 50 mm Hg de néopentane en présence de 50 mm Hg de propène (produits les plus abondants). Nous avons représenté sur la même figure la formation des produits principaux lors de la pyrolyse d'une même pression initiale de néopentane, dans les mêmes conditions, mais en l'absence d'additif (fig. 16, courbes A).

Par rapport aux résultats obtenus avec le néopentane pur, on remarque une très nette décroissance des quantités de méthane et d'isobutène. En revanche, si l'on compare les quantités d'éthylène formées dans la réaction thermique du propène pur (voir Annexe 3) avec celles qui sont formées dans la pyrolyse du mélange, on note une forte augmentation.

D'après les productions brutes de méthane et d'isobutène, on peut conclure à une nette inhibition de la pyrolyse du néopentane par le propène. Mais il se pose alors le problème de l'origine de l'éthylène. Puisque la réaction de pyrolyse du néopentane est inhibée* et que l'éthylène est le produit principal de la réaction thermique du propène, nous sommes amenés à penser que celle-ci est accélérée par le néopentane.

DAVIS et WILLIAMSON (37) et SCACCHI (35), qui ont étudié l'inhibition de la pyrolyse de l'éthane par le propène, sont arrivés à une conclusion analogue : la réaction thermique du propène est accélérée par l'éthane. Ce double effet conduit nécessairement à faire des hypothèses sur la provenance des produits observés, afin de les attribuer à l'un et l'autre des réactifs initialement présents.

Nous avons supposé que la répartition des produits principaux de décomposition du propène (méthane, éthylène, isobutène, butène-1 et butadiène-1,3, cf. Annexe 3) n'est pas perturbée par la présence de néopentane, c'est-à-dire qu'il se forme 0,7 mole de méthane et 0,3 mole de la somme isobutène, butène-1 et butadiène** pour une mole d'éthylène provenant de la réaction thermique du propène. Donc sur ces bases, on peut retrancher des quantités globales de méthane et de la somme isobutène, butène-1 et butadiène les quantités qui correspondent aux produits issus de la réaction thermique du propène. Si cette correction n'est pas erronée, les quantités de méthane et d'isobutène ainsi attribuées au néopentane doivent être pratiquement égales à faible avancement. C'est ce qui a été observé (fig. 16, B, courbe en pointillés) ; il est donc possible de tracer les courbes de formation du méthane (ou de l'isobutène) provenant du néopentane en fonction du temps.

Lorsqu'on diminue la teneur en propène, la correction décrite précédemment devient de moins en moins importante ; elle se

* Rappelons que l'éthylène se forme aussi en très faibles traces dans la pyrolyse du néopentane pur (cf. 1ère Partie).

** Ces trois éthyléniques sortent confondus sur nos colonnes chromatographiques.

révèle négligeable par exemple pour $x < 0,15$ à 512°C . Le rôle de cette correction devient d'autant plus faible que la température d'expérience est plus basse.

Nos résultats expérimentaux ont été obtenus dans les conditions suivantes (dans tous les cas en réacteur de Pyrex, vide, non traité).

$$x = \frac{(C_3H_6)_o}{(néo\ C_5H_{12})_o}$$

Température °C	Pression initiale de néopentane (mm Hg)	x
512	50 et 80	0,026 à 1,9
495	100 et 200	0,01 à 0,28
465	100 et 200	0,01 à 0,28

Dans ce qui suit, nous avons toujours comparé les vitesses initiales de formation de méthane, aussi bien dans les pyrolyses de référence $[(V_o)_{\mu H}]$ (sans propène) que dans celles effectuées en présence d'inhibiteur $[(V_o)_{\mu H, YH}]$.

Sur la figure 17, nous avons représenté, à titre d'exemple, les variations du rapport $\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}}$ en fonction de $x = \frac{(C_3H_6)_o}{(néo\ C_5H_{12})_o}$, les températures étant de 495°C [courbe (1)] et 465°C [courbe (2)] et la pression initiale de néopentane de 100 mm Hg.

La comparaison des différentes séries permet d'observer les faits suivants :

- l'effet inhibiteur du propène croît notablement lorsque la température diminue [fig. 17 ; courbe (1) : 495°C ; courbe (2) : 465°C],

- l'effet de la pression initiale de néopentane sur l'inhibition dépend du domaine de température ; sensible à 495°C (fig. 18), il tend à diminuer à 465°C.

Ces résultats seront précisés numériquement et interprétés au second paragraphe (B).

2°) Produits mineurs.

Les produits suivants ont surtout retenu notre attention : hydrogène, éthane, méthyl-2 butène-1 et diallyle.

Sur la figure 19, nous avons représenté la formation d'hydrogène dans le cas de la pyrolyse de 80 mm Hg de néopentane à 512°C, en l'absence d'additif [courbe (3)] et en présence de propène [courbe (2), $x = 0,17$]. La courbe (1) (assimilable en fait à une droite) représente la formation de l'hydrogène de transfert dans la pyrolyse de 80 mm Hg de néopentane à 512°C [c'est-à-dire la formation de l'hydrogène global auquel on a soustrait l'hydrogène provenant de la stoechiométrie mineure (IV), cf. Première Partie].

On constate que la tangente à l'origine de la courbe (2) se confond avec la droite (1) c'est-à-dire que la vitesse initiale de formation d'hydrogène en présence de propène est égale à la vitesse initiale d'initiation des chaînes de la pyrolyse du néopentane (aux traces d'isobutane près). Nous interpréterons plus loin ce résultat.

La formation d'éthane est fortement inhibée par l'addition de propène. Sur la figure 20, nous avons représenté la formation d'éthane lors de la pyrolyse de 100 mm Hg de néopentane à 495°C, en l'absence [courbe (1)] et en présence [courbe (2)] de propène (teneur du mélange : $x = 0,051$).

Nous avons représenté sur la figure 21 les variations du rapport des vitesses initiales de formation d'éthane $\frac{(v_o)_{\mu H, YH}}{(v_o)_{\mu H}}$ en fonction de $x = \frac{(C_3H_6)_o}{(n\acute{e}o\ C_5H_{12})_o}$.

On constate que la diminution de la vitesse initiale de formation d'éthane est beaucoup plus marquée à faible teneur en propène que celle du méthane (fig. 17), toutes autres choses égales par ailleurs.

La formation de méthyl-2 butène-1 est également très fortement inhibée ; à des teneurs en propène assez élevées ($x > 0,2$) cette formation devient pratiquement non mesurable.

Enfin sur la figure 22, nous montrons la formation de diallyle en fonction du temps ; la courbe représentative passe par un maximum vers 10 mn.

Notons également, qu'en présence de propène, les analyses chromatographiques indiquent la formation de traces de certains produits éthyléniques lourds (de C_5 à C_8). Dans l'Annexe 3, il est rappelé que ces traces proviennent de la réaction thermique du propène ; leur formation est accélérée quand on pyrolyse le propène en présence de néopentane (même phénomène que pour la formation d'éthylène).

3°) Consommation de propène.

En même temps que les produits de réaction, nous avons dosé le propène par chromatographie en phase gazeuse, les temps de réaction variant de 1 mn à 50 mn.

Nous avons observé à 512°C , à une pression partielle initiale de 50 mm Hg et pour un mélange $x = 0,37$, une consommation non négligeable compatible avec la formation des produits attribués à la réaction thermique du propène (fig. 23).

En baissant sensiblement en température, cette consommation diminue et devient parfaitement négligeable à 465°C , en même temps d'ailleurs que la formation des produits attribués à la réaction thermique du propène.

4°) Recherche d'effets de parois.

Nous avons comparé trois séries expérimentales effectuées à 512°C, sur un mélange $x = \frac{(C_3H_6)_0}{(n\text{éo } C_5H_{12})_0} = 0,37$, dans les réacteurs suivants :

- réacteur de Pyrex, vide, non traité, $s/v \approx 0,9 \text{ cm}^{-1}$;
- réacteur de Pyrex, rempli, non traité, $s/v \approx 10,9 \text{ cm}^{-1}$;
- réacteur de Pyrex, rempli, traité à PbO, $s/v \approx 10,9 \text{ cm}^{-1}$.

Aucun écart significatif entre ces trois séries n'a pu être mis en évidence, ce qui permet de penser que les processus sont essentiellement homogènes.

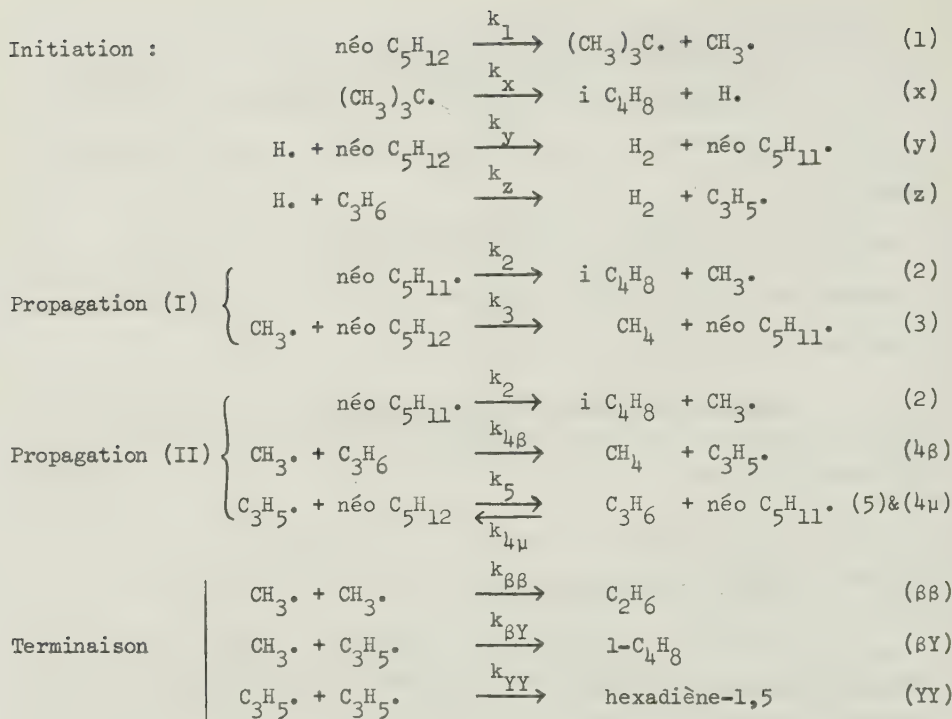
B - Interprétation mécanistique.

Nous allons confronter les résultats observés ci-dessus avec les conclusions déduites des considérations théoriques exposées au chapitre précédent. Nous discuterons globalement l'ensemble de nos résultats, les complications éventuelles, ainsi que les interprétations envisageables par d'autres mécanismes dans la Quatrième Partie de ce mémoire.

1°) Mécanisme et considérations théoriques.

Si nous reprenons les considérations théoriques précédentes et les résultats obtenus dans la pyrolyse du néopentane pur, on peut écrire le mécanisme suivant pour représenter la pyrolyse du néopentane en présence de propène* :

* Le processus de transfert (u) peut être considéré comme négligeable devant le processus de transfert (x).



Ce schéma est identique, au détail des processus de transfert près*, à celui que nous avons considéré dans l'étude du premier cas limite (2ème Partie, chapitre I).

En supposant, en première approximation, qu'on puisse écrire :

$$k_{\beta Y} = 2 (k_{\beta\beta} k_{YY})^{1/2}$$

hypothèse déjà introduite auparavant, et en admettant l'approximation de l'état quasi-stationnaire pour tous les atomes et radicaux libres, on peut calculer le rapport des vitesses initiales de formation de méthane

* Il est vraisemblable que l'abstraction de l'hydrogène par un atome libre H. est au moins aussi facile sur un éthylénique comme le propène que sur un saturé [cf. par ex. (38)].

en présence $[(V_o)_{\mu H, YH}]$ et en l'absence $[(V_o)_{\mu H}]$ de propène. Pour simplifier l'écriture, nous gardons les notations.

$$(\mu H)_o = (\text{néo } C_5H_{12})_o$$

$$(YH)_o = (C_3H_6)_o$$

Le calcul conduit au résultat suivant (sans aucune hypothèse sur la longueur des chaînes) :

$$\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}} \approx \frac{(\frac{1+\delta}{2} + E) \left[1 + \frac{k_{4\beta} (YH)_o}{k_3 (\mu H)_o} \right]}{(1+E) \left[1 + \frac{k_{4\beta} (\mu H)_o^{1/2}}{2(1+E) k_1^{1/2} k_{\beta\beta}^{1/2}} \frac{(YH)_o}{(\mu H)_o} (1+\epsilon) \right]} \quad (R)$$

$$\text{avec : } E = \frac{k_5 (\mu H)_o^{1/2}}{2 k_1^{1/2} k_{YY}^{1/2} \left[1 + \frac{k_{4\mu} (YH)_o}{k_2} \right]}$$

$$\delta = \frac{1}{\left[1 + \frac{k_z}{k_y} \frac{(YH)_o}{(\mu H)_o} \right] \left[1 + \frac{k_{4\mu} (YH)_o}{k_2} \right]}$$

$$\epsilon = \frac{k_3 (\mu H)_o}{k_2} \cdot \frac{\frac{k_{4\mu}}{k_{4\beta}}}{1 + \frac{k_{4\mu} (YH)_o}{k_2}}$$

Dans le cas limite illustré par le néopentane, $\frac{k_3 (\mu H)_o}{k_2}$

est très petit devant 1 et, par suite, il en est vraisemblablement de même pour ϵ . L'étude de la formule (R) serait particulièrement complexe dans le cas général.

Mais, tant que la concentration initiale de YH est faible, l'expression théorique (R) prend des formes plus simples dans les deux cas limites suivants :

$$\text{1er cas limite : } \frac{2 k_1^{1/2}}{(\mu H)_0^{1/2}} \ll \frac{k_5}{k_{YY}} \quad (I)$$

La propagation (II) via le processus (5) peut avoir une certaine importance. On a alors sensiblement :

$$\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}} \approx \frac{1 + \frac{k_{4\beta}}{k_3} \frac{(YH)_o}{(\mu H)_o}}{1 + \frac{k_{4\beta}}{k_5} \left(\frac{k_{YY}}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2} \frac{(YH)_o}{(\mu H)_o}} \quad (R_I)$$

c'est-à-dire que l'on retrouve la même condition que celle indiquée dans l'étude théorique précédente (chap. I) pour que YH inhibe la pyrolyse de μH , soit :

$$k_5 \left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{YY}} \right)^{1/2} < k_3 \quad (a)$$

qui est sûrement vérifiée ici.

$$\text{2ème cas limite : } \frac{k_5}{k_{YY}^{1/2}} \ll \frac{2 k_1^{1/2}}{(\mu H)_0^{1/2}} \quad (II)$$

ce qui revient, en pratique, à écrire que le radical Y. est très peu réactif vis-à-vis de μH . On a alors sensiblement :

$$\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}} \approx \frac{1 + \left(\frac{k_{4\beta}}{k_3} + \frac{1}{2} \frac{k_z}{k_Y} \right) \frac{(YH)_o}{(\mu H)_o}}{1 + \left(\frac{k_{4\beta}}{2 k_1^{1/2} k_{\beta\beta}^{1/2}} + \frac{k_z}{k_Y} \right) \frac{(YH)_o}{(\mu H)_o}} \quad (R_{II})$$

Dans ce second cas limite, YH inhibe la pyrolyse de μH car le terme $\frac{k_3 (\mu H)_o^{1/2}}{2 k_1^{1/2} k_{\beta\beta}^{1/2}}$ qui représente la longueur des chaînes de pyrolyse du

néopentane pur est, par définition, très supérieur à 1.

On remarque que, si l'on admet l'hypothèse $k_{\beta Y} = 2 (k_{\beta\beta} k_{YY})^{1/2}$, dans tous les cas limites étudiés, $\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}}$ varie avec $(YH)_o$ selon une loi de la forme :

$$\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}} = \frac{1 + a \frac{(YH)_o}{(\mu H)_o}}{1 + b \frac{(YH)_o}{(\mu H)_o}} \quad (R_{III})$$

Il en est d'ailleurs approximativement de même dans le cas intermédiaire où $\frac{k_5}{k_{YY}^{1/2}}$ n'est ni très grand, ni très petit devant

$2 \frac{k_1^{1/2}}{(\mu H)_o^{1/2}}$ du fait que le terme $\frac{1 + \delta}{2}$ de la relation générale R ne décroît que de 1 à 1/2 lorsque $(YH)_o$ augmente indéfiniment.

2°) Produits principaux.

La relation (R_{III}) peut être écrite aussi sous la forme, $(V_o)_{\mu H, YH}$ ayant une valeur inférieure à $(V_o)_{\mu H}$:

$$\frac{(V_o)_{\mu H}}{(V_o)_{\mu H} - (V_o)_{\mu H, YH}} = \frac{1}{1 - \frac{a}{b}} + \frac{1}{b - a} \frac{(\mu H)_o}{(YH)_o}$$

La représentation de cette expression doit être linéaire en utilisant comme variable le rapport des concentrations initiales $\frac{(\mu H)_o}{(YH)_o}$. En déterminant pente et ordonnée à l'origine, il est possible d'accéder aux fonctions de constantes de vitesse de processus élémentaires a et b.

Nos résultats expérimentaux, décrits précédemment, satisfont effectivement à la linéarité prévue. Sur la figure 24, nous avons reporté les résultats obtenus à 495°C, la pression initiale de néopentane étant de 100 mm Hg [droite (1)] et de 200 mm Hg [droite (2)].

Les études effectuées à 465 et 495°C ont conduit aux valeurs suivantes pour les paramètres cinétiques a et b :

	T = 465°C		T = 495°C	
	100 mm Hg	200 mm Hg	100 mm Hg	200 mm Hg
a	≈ 0,7	≈ 1	≈ 0,7	≈ 1
b	177	223	70	98

Les déterminations graphiques montrent que l'estimation de a est très imprécise et qu'il est simplement possible d'admettre que son ordre de grandeur est l'unité. La détermination de b est plus précise, puisqu'au terme a près, b est représenté par l'inverse de la pente de la droite.

Connaissant a et b, il est possible de recalculer les rapports $\frac{(v_o)_{\mu H, \nu H}}{(v_o)_{\mu H}}$ en fonction de $\frac{(C_{3H_6})_o}{(n\text{éo } C_{5H_{12}})_o}$. Sur les figures 17 et 18 présentées précédemment, nous avons, en fait, déjà tracé les courbes théoriques à partir des valeurs de a et b déterminées ci-dessus et reporté les points expérimentaux. L'accord est très satisfaisant.

Il reste à choisir entre les deux cas limites possibles ; dans un des cas, b doit être indépendant de la pression ; dans l'autre, il doit en dépendre à la puissance 1/2, au terme k_z/k_y près (qui doit

être peu important devant $\frac{k_{4\beta} (\mu H)_o^{1/2}}{2 k_1^{1/2} k_{\beta\beta}^{1/2}}$).

Or b dépend de la pression initiale de néopentane (cf. tableau précédent) ;

à 495°C : $\frac{b_{200}}{b_{100}} = \frac{98}{70} \approx 1,4$; à 465°C : $\frac{b_{200}}{b_{100}} = \frac{223}{177} \approx 1,26$.

Ces résultats semblent indiquer qu'à 495°C on se trouve pratiquement dans le 2ème cas limite :

$$\frac{k_5}{k_{YY}^{1/2}} \ll \frac{2 k_1^{1/2}}{(\mu H)_0^{1/2}}$$

c'est-à-dire que le processus (5) ne joue pas un rôle perceptible.

A basse température, il semblerait qu'on puisse se rapprocher du 1er cas limite. Cette interprétation est confirmée par le fait que $k_1^{1/2}$ (énergie d'activation : 41 kcal/mole) augmente plus rapidement que $k_5/k_{YY}^{1/2}$ avec la température (énergie d'activation de l'ordre de 20 kcal/mole). L'évolution observée dans la dépendance de b vis-à-vis de la pression à 465°C est en accord avec ce point de vue.

Notons que l'expérimentation en fonction de la température peut aussi donner des indications intéressantes.

Les expériences décrites précédemment permettent de donner une estimation de l' "énergie d'activation" de b :

- à 100 mm Hg, E_b est voisin de - 35 kcal/mole ;
- à 200 mm Hg, E_b est voisin de - 31 kcal/mole.

Dans le premier cas limite, b représentant l'expression

$\frac{k_{4\beta}}{k_5} \left(\frac{k_{YY}}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2}$, on s'attendrait à une "énergie d'activation" de - 12 à - 14 kcal/mole. Dans le second cas limite, b représentant, au terme $\frac{k_z}{k_y}$ près, la relation $\frac{k_{4\beta}}{2 k_1^{1/2}} \frac{(\mu H)_0^{1/2}}{k_{\beta\beta}^{1/2}}$, on devrait obtenir une "énergie d'activation" proche de - 33 kcal/mole.

Compte tenu du nombre réduit de points expérimentaux, les valeurs mesurées de l'"énergie d'activation" E_b ne sont pas en contradiction avec les conclusions déduites de l'étude de l'influence de la pression ; vers 500° on doit se trouver pratiquement dans le 2ème cas limite.

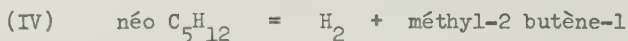
3°) Produits mineurs.

Les processus de transfert (y) et (z) permettent de prévoir la formation d'hydrogène. Si l'hydrogène provenait uniquement du processus de transfert (y) dans la pyrolyse du néopentane pur, on ne devrait pas noter de décroissance de sa production lors de l'addition de C_3H_6 , sauf si le processus :

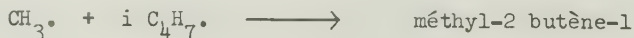


avait de l'importance. On observerait alors une nette croissance de la formation de propane. (Un phénomène analogue serait noté pour l'isobutane lorsque l'inhibiteur est l'isobutène, ce qui n'est pas le cas).

Nous avons mis en évidence l'existence d'une stoechiométrie mineure (IV) :



La formation du méthyl-2 butène-1 est fortement inhibée par l'addition de propène. Si cette stoechiométrie mineure avait pour origine uniquement des processus de transfert et de terminaison, l'hydrogène ne devrait pas être perturbé de façon importante, comme nous l'avons fait remarquer précédemment, alors qu'on expliquerait ainsi la diminution du méthyl-2 butène-1 ; celle-ci résulterait en effet de l'apparition de nouveaux processus de terminaison ; en plus de :



il apparaîtrait :



Rappelons que la vitesse d'initiation, et donc la somme de toutes les terminaisons, est constante ; l'apparition de nouvelles terminaisons implique donc une diminution de celles qui existaient auparavant.

Par contre, si le méthyl-2 butène-1 et l'hydrogène proviennent d'une stoechiométrie primaire mineure (résultant par exemple de processus d'isomérisation), il est logique d'inhiber à la fois la formation

d'hydrogène et de méthyl-2 butène-1. A la limite, lorsque cette stoechiométrie est bloquée par l'inhibiteur ajouté, la vitesse initiale de formation d'hydrogène doit être pratiquement égale (aux traces d'isobutane près) à la vitesse initiale d'initiation des chaînes.

C'est ce qu'on vérifie sur la figure 19. Comme nous l'avions fait remarquer précédemment, la courbe (2) représentant la formation d'hydrogène global dans la pyrolyse du néopentane inhibée par C_3H_6 ($x = 0,17$) admet la même tangente initiale que la formation d'hydrogène provenant du transfert (et donc représentatif de l'initiation) dans la pyrolyse du néopentane pur.

Ce résultat semble donc en faveur de l'existence d'une stoechiométrie primaire mineure conduisant à la formation d'hydrogène et de méthyl-2 butène-1.

L'éthane, dans la pyrolyse du néopentane en l'absence d'additif, provient essentiellement (cf. 1ère Partie) du processus de terminaison ($\beta\beta$). En présence de propène, il apparaît de nouvelles terminaisons en βY (conduisant au butène-1) et en YY (conduisant au diallyle) sans que pour autant l'initiation soit modifiée ; il est donc normal que la formation d'éthane soit réduite.

Compte tenu des considérations théoriques précédentes (chap. I) on peut montrer que le rapport des vitesses initiales de formation d'éthane en présence $[(v_o)_{\mu H, YH}]$ et en absence $[(v_o)_{\mu H}]$ de propène doit s'écrire sensiblement :

$$\frac{(v_o)_{\mu H, YH}}{(v_o)_{\mu H}} \approx \frac{1}{\left[1 + b \frac{(YH)_o}{(\mu H)_o}\right]^2}$$

b ayant la même signification que dans ce qui précède, selon les cas limites envisagés.

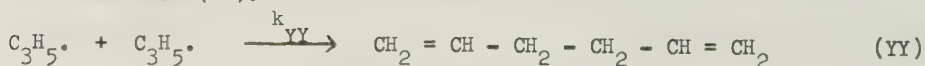
Les valeurs de b , obtenues précédemment à l'aide de l'étude effectuée sur les produits principaux, peuvent être utilisées pour calculer une courbe théorique $\frac{(v_o/\mu H, YH)}{(v_o)_{\mu H}}$ en fonction de $\frac{(C_3H_6)_o}{(néo C_5H_{12})_o}$.

Sur la figure 25, nous avons représenté cette courbe théorique et reporté les points expérimentaux. A de faibles valeurs du rapport $\frac{(C_3H_6)_o}{(néo C_5H_{12})_o}$ il y a un bon accord entre la théorie et l'expérience (trois premiers points) ; dès que la teneur en propène augmente, on observe un net relèvement des points expérimentaux par rapport à la courbe théorique.

Ceci est dû au fait suivant : la réaction thermique du propène pur (Annexe 3) conduit à une formation primaire d'éthane. Cette production, comme la réaction thermique du propène, est nettement accélérée par la présence de néopentane. A des teneurs "moyennes" en propène, il y a deux sources d'éthane :

- une source croissant avec le rapport $\frac{(C_3H_6)_o}{(néo C_5H_{12})_o}$ et provenant du propène,
- une source qui diminue lorsque ce rapport augmente, provenant du néopentane.

La formation de diallyle (hexadiène-1,5) résulte du processus de terminaison (YY).



En présence de fortes quantités d'inhibiteur, lorsque la formation d'éthane devient pratiquement négligeable (ce qui résulte de la forte diminution de la concentration des radicaux méthyles), la vitesse initiale de formation du diallyle est de l'ordre de grandeur de la vitesse initiale d'initiation des chaînes.

Par exemple, dans les conditions expérimentales suivantes :

$$T = 512^{\circ}\text{C},$$

$$P_{\text{O}}^{\text{néo C}_5\text{H}_{12}} = 50 \text{ mm Hg},$$

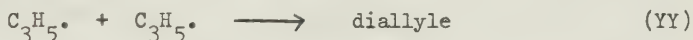
Teneur en propène supérieure ou égale à 35 %,

la comparaison des valeurs s'établit ainsi :

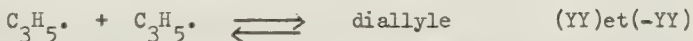
- Vitesse d'initiation de la réaction : $5 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg.s}^{-1}$
- Vitesse initiale de formation de diallyle : $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg.s}^{-1}$

Aux erreurs d'expérience près, compte tenu en particulier de l'imprécision de la mesure de la vitesse initiale de formation du diallyle, les deux vitesses peuvent être considérées comme égales.

Ceci conduit à penser, qu'alors, la terminaison des chaînes se fait presque uniquement par le processus (YY) :



Mais, étant donné la relativement faible stabilité thermique du diallyle, le processus (YY) doit devenir réversible (vers 500°C) dès qu'un peu de cette dioléfine s'est accumulé dans le milieu :



La réversibilité de ce processus permet de comprendre, au moins qualitativement, les deux faits expérimentaux suivants :

- a) au cours de la pyrolyse du néopentane en présence de propène, la concentration du diallyle passe bientôt par un maximum très plat (fig. 22).
- b) l'influence inhibitrice du propène est forte sur la vitesse initiale, tandis qu'elle est moins sensible sur la vitesse de pyrolyse du néopentane à un avancement notable (la décomposition du néopentane inhibée par de fortes quantités de propène a une allure auto-accélérée en début de réaction, fig.16, courbe B en pointillés).

On peut cependant se demander dans quelle mesure le diallyle pourrait provenir de processus autres que (YY) ; une telle source "parasite" est peu vraisemblable car, à des teneurs assez fortes en propène, la formation de diallyle est d'ordre zéro par rapport à cet alcène. Par

ailleurs, il ne semble pas que la réaction thermique du propène pur forme de notables quantités de diallyle.

4°) Consommation de propène.

La théorie présentée précédemment montre que la consommation d'inhibiteur doit être négligeable ; seuls certains processus de terminaison peuvent être à l'origine de cette consommation.

Contrairement à ce que l'on pouvait attendre, cette consommation s'est révélée sensible à température assez élevée (512°C) et à des teneurs appréciables en propène.

Les remarques faites précédemment (attribution des produits de réaction au propène et au néopentane) permettent de donner pour origine à cette consommation la propre réaction thermique du propène ; cette réaction est en plus accélérée par le néopentane comme nous l'avons déjà signalé.

Remarque : Participation éventuelle d'un mécanisme moléculaire.

Contrairement à ce qui a été observé au laboratoire avec d'autres hydrocarbures : butane n-⁽³⁹⁾, isobutane⁽⁴⁰⁾, isopentane⁽⁴¹⁾ et éthane⁽³⁵⁾ par exemple, il n'est pas possible d'inhiber de façon appréciable la pyrolyse du néopentane dans un réacteur rempli et traité à PbO par addition de faibles traces d'oxygène*.

En revanche, en opérant à 480°C, par addition d'une forte quantité de propène, on observe une inhibition pratiquement complète.

On peut montrer ainsi, qu'avec un rapport $\frac{(C_3H_6)_0}{(néo\ C_5H_{12})_0}$ voisin de 2, à 480°C et à une pression initiale partielle de néopentane de 25 mm Hg, il reste seulement 1,3 % de réaction. Cette limite serait vraisemblablement encore abaissée en diminuant la température.

Une part moléculaire éventuelle dans la pyrolyse du néopentane est donc négligeable.

*

*

* Il se peut que cette différence de comportement provienne du fait que, dans le cas du néopentane, CH_3 est porteur de chaînes prépondérantes.

Or ce radical doit être difficile à oxyder.

En conclusion, nous pouvons admettre que le mécanisme proposé rend compte qualitativement et quantitativement de l'inhibition par le propène de la pyrolyse du néopentane.

II - INHIBITION PAR L'ISOBUTÈNE.

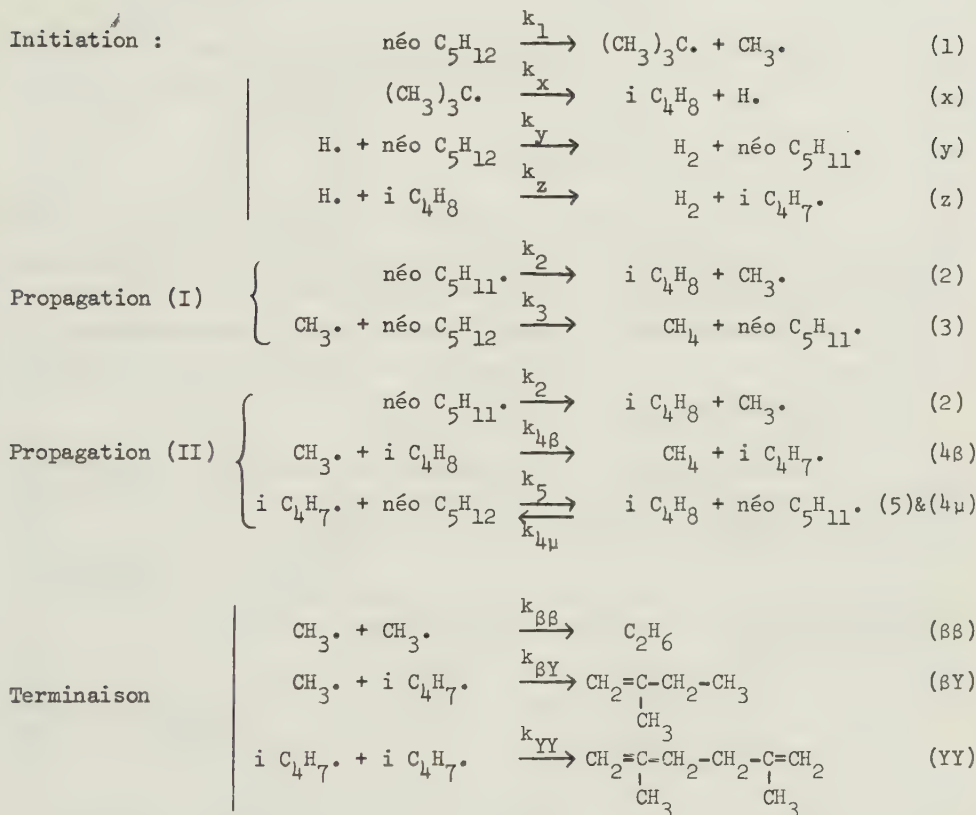
La décomposition thermique du néopentane en présence d'isobutène a été étudiée à 480 et 512°C, dans un réacteur de Pyrex vide, non traité ($s/v = 0,9 \text{ cm}^{-1}$), à une pression initiale de néopentane de 100 mm Hg ; on a fait varier le rapport $x = \frac{(i \text{ C}_4\text{H}_8)_0}{(\text{néo C}_5\text{H}_{12})_0}$ entre 0,0055 et 0,25.

Cette étude, en plus de la vérification du mécanisme proposé, a permis d'aborder le problème de l'auto-inhibition de la réaction (cf. Troisième Partie).

En raison des très nombreux points communs entre l'action inhibitrice du propène et celle de l'isobutène, nous envisagerons ce cas de manière plus succincte. L'étude précédente permet d'écrire le mécanisme de pyrolyse du néopentane en présence d'isobutène ; nos résultats expérimentaux seront comparés aux conséquences déduites de ce mécanisme.

Remarquons que la stabilité thermique de l'isobutène est voisine de celle du propène (cf. Annexe 4) et qu'il est donc peu vraisemblable que des initiations nouvelles [processus (1') du mécanisme] soient importantes. Nous nous sommes placés également dans des conditions telles que les produits issus de la réaction thermique de l'isobutène soient en quantités peu importantes devant ceux issus de la pyrolyse du néopentane.

Le mécanisme suivant peut être proposé* :



Compte tenu de l'étude théorique effectuée au chapitre I de cette Deuxième Partie, et des résultats obtenus dans l'étude de l'inhibition par le propène, on peut écrire le rapport des vitesses de formation de méthane, en présence $[(V_o)_{\mu H, YH}]$ et en l'absence $[(V_o)_{\mu H}]$ d'isobutène, sous la forme :

$$\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}} = \frac{1 + a \frac{(YH)_o}{(\mu H)_o}}{1 + b \frac{(YH)_o}{(\mu H)_o}} \quad (R_{III})$$

* Le processus de transfert (u) peut être considéré comme négligeable.

avec : $(\mu\text{H})_0 = (\text{néo C}_5\text{H}_{12})_0$, $(\text{YH})_0 = (\text{i C}_4\text{H}_8)_0$,

a et b représentant des fonctions de constantes de vitesse des processus de propagation et de terminaison, selon le cas limite considéré.

1°) Produits principaux.

D'après les considérations précédentes et connaissant l'ordre de grandeur des différentes constantes de vitesse, il est possible de prévoir une forte inhibition de la pyrolyse du néopentane. C'est ce que nous avons observé à 480 et 512°C, à une pression initiale partielle de néopentane de 100 mm Hg. L'inhibition est d'autant plus marquée que la température est plus basse.

Sur la figure 26, nous avons représenté les variations du rapport $\frac{(v_o)_{\mu\text{H}, \text{YH}}}{(v_o)_{\mu\text{H}}}$ en fonction de $\frac{(\text{i C}_4\text{H}_8)_0}{(\text{néo C}_5\text{H}_{12})_0}$.

Si nous transformons la relation précédente, comme dans le cas du propène :

$$\frac{(v_o)_{\mu\text{H}}}{(v_o)_{\mu\text{H}} - (v_o)_{\mu\text{H}, \text{YH}}} = \frac{1}{1 - \frac{a}{b}} + \frac{1}{b - a} \frac{(\mu\text{H})_0}{(\text{YH})_0}$$

on constate également une variation linéaire en fonction du rapport $\frac{(\text{néo C}_5\text{H}_{12})_0}{(\text{i C}_4\text{H}_8)_0}$ comme le montre la figure 27.

A partir de ces droites, en déterminant pente et ordonnée à l'origine, il est possible de calculer les valeurs des paramètres cinétiques adimensionnels a et b. Nous avons obtenu les résultats suivants, la pression initiale partielle de néopentane étant égale à 100 mm Hg.

T	a	b
480°C	≈ 6	277
512°C	≈ 7	102

Ces valeurs de a et b permettent de calculer les courbes représentatives de $\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}}$ en fonction de $\frac{(YH)_o}{(\mu H)_o}$. Ce sont en fait

les courbes représentées fig. 26 ; on constate un très bon accord entre la théorie et l'expérience.

Notons que la précision sur a est très médiocre ; les incertitudes dans la détermination graphique peuvent approcher 50 %. D'autre part, il peut provenir un peu de méthane des réactions thermiques de l'isobutène ajouté comme inhibiteur (cf. Annexe 4). Cette source "parasite" de méthane contribue à fausser la valeur de a.

Si l'on examine maintenant les variations de b avec la température, on constate que, dans ce cas également, l'inhibition est sensiblement plus forte lorsque la température est plus basse, toutes autres choses égales par ailleurs.

L' "énergie d'activation" de b est voisine de - 36 kcal/mole.

Or le terme $\frac{k_{4\beta} (\mu H)_o^{1/2}}{2 k_1^{1/2} k_{\beta\beta}^{1/2}}$ a pour "énergie d'activation"

$+ 8 - \frac{82}{2} \approx - 33$ kcal/mole. Il semble donc vraisemblable que, dans cet exemple également, on se trouve pratiquement dans le 2ème cas limite :

$$\frac{k_5}{k_{YY}^{1/2}} \ll \frac{2 k_1^{1/2}}{(\mu H)_o^{1/2}} .$$

2°) Produits mineurs.

En ce qui concerne les produits mineurs, les résultats sont d'une mise en forme et d'une interprétation plus difficile que dans le

cas du propène. En effet, la réaction thermique de l'isobutène forme primairement les produits suivants par ordre d'importance décroissante : CH_4 , C_3H_6 , H_2 , C_2H_4 et C_2H_6 (Annexe 4). Or la formation de ces produits est accélérée par le néopentane, comme ceci avait été observé pour le propène.

La coexistence de deux sources primaires d'hydrogène d'importances voisines, néopentane et isobutène, rend difficile l'interprétation des résultats expérimentaux et ne permet pas d'en déduire de renseignements sur les processus primaires.

Pour la formation d'éthane, il est plus facile d'interpréter les résultats observés, étant donné que la formation primaire, dans le cas de l'isobutène pur, est moins importante que celle d'hydrogène. Sur la figure 28, nous avons représenté le rapport des vitesses initiales expérimentales de formation d'éthane, $\frac{(v_o)_{\mu\text{H}, \text{YH}}}{(v_o)_{\mu\text{H}}}$ en présence et en l'absence d'isobutène [courbe (1)].

Sur la figure 28, nous avons également représenté la courbe théorique du rapport des vitesses initiales de formation d'éthane calculée à l'aide de la valeur de b obtenue à partir du rapport $\frac{(v_o)_{\mu\text{H}}}{(v_o)_{\mu\text{H}} - (v_o)_{\mu\text{H}, \text{YH}}}$ [courbe (2)]. On montre facilement, comme avec le propène, que le rapport des vitesses initiales de formation d'éthane s'écrit sensiblement :

$$\frac{(v_o)_{\mu\text{H}, \text{YH}}}{(v_o)_{\mu\text{H}}} \approx \frac{1}{\left[1 + b \frac{(YH)_o}{(\mu\text{H})_o}\right]^2}$$

L'accord est très satisfaisant aux faibles teneurs en isobutène. Le relèvement des points expérimentaux par rapport à la courbe théorique est dû à la formation d'éthane dans la réaction thermique de l'isobutène.

Il est assez difficile de prévoir l'évolution de la formation de méthyl-2 butène-1 en présence d'isobutène. En effet, il existe trois sources possibles pour cet isopentène :

- une propagation "accessoire" (IV) dans la pyrolyse du néopentane sans additif,
- le processus de terminaison (BY),
- la réaction thermique de l'isobutène pur (cf. Annexe 4), production vraisemblablement accélérée par l'addition de néopentane.

On constate expérimentalement que la production de méthyl-2 butène-1 est d'autant plus élevée que la teneur en isobutène est plus basse.

Le mécanisme que nous avons présenté au début de ce paragraphe prévoit également la formation primaire de diméthyl-2,5 hexadiène-1,5 (diméthyl diallyle) dans la pyrolyse du néopentane inhibée par l'isobutène [par le processus de terminaison (YY)]. Nous avons recherché et dosé cet hydrocarbure insaturé, toujours par chromatographie en phase gazeuse.

Sur la figure 29, nous avons représenté la formation de diméthyl-2,5 hexadiène-1,5 dans les conditions suivantes :

$$x = \frac{(i \text{ C}_4\text{H}_8)_0}{(\text{néo C}_5\text{H}_{12})_0} = 0,055 \quad T = 495^\circ\text{C} \quad \begin{matrix} \text{néo C}_5\text{H}_{12} \\ P_0 \end{matrix} = 100 \text{ mm Hg}$$

La vitesse initiale de formation est de l'ordre de 0,0015 mm Hg/mm, ce qui montre que le processus (YY) joue un rôle notable dans la terminaison de la réaction.

Remarquons enfin que les formations de méthyl-2 butène-2 et d'isoprène, en traces dans la pyrolyse du néopentane pur, sont nettement plus importantes dans la pyrolyse en présence d'isobutène.

*

*

Les résultats précédents ont également l'intérêt de permettre l'interprétation qualitative de la très forte auto-inhibition de la pyrolyse du néopentane sans additif, le méthane (sans action) et l'isobutène étant les produits primaires principaux de cette réaction. L'étude quantitative de l'auto-inhibition sera effectuée dans la Troisième Partie de ce travail.

Remarque.

Contrairement à ce que nous avons observé dans le cas des mélanges néopentane-propène, les résultats obtenus, lorsque l'inhibiteur est l'isobutène, sont très différents lorsqu'on utilise un réacteur vide, non traité ($s/v \approx 0,9 \text{ cm}^{-1}$) et un réacteur rempli et traité à PbO ($s/v \approx 10,9 \text{ cm}^{-1}$).

Dans le second réacteur, on obtient, toutes choses égales par ailleurs, des quantités brutes de produits de réaction nettement plus grandes que dans le premier.

Il est vraisemblable que ces écarts sont dus aux réactions thermiques de l'isobutène présent comme inhibiteur. En effet (cf. Annexe 4), la décomposition thermique de l'isobutène est fortement accélérée lorsqu'on passe d'un réacteur de faible s/v , non traité, à un réacteur de fort s/v traité à PbO.

Ces effets de parois importants peuvent évidemment modifier quelque peu les résultats de l'étude précédente ; notre interprétation supposait, en première approximation, que tous les processus impliqués étaient homogènes.

III - AUTRES INHIBITEURS.

Nous avons étudié l'influence d'un certain nombre d'autres inhibiteurs YH sur la pyrolyse du néopentane, souvent à l'aide d'expériences manométriques contrôlées par des analyses chromatographiques.

Les substances suivantes ont été essayées : toluène, butènes, cyclopentadiène et cyclopentane.

1°) Toluène.

Le toluène est déjà connu comme un inhibiteur efficace [cf. par ex. (42)]. Nous avons observé expérimentalement que l'addition de toluène diminue très fortement la vitesse initiale de décomposition du néopentane comme le montre la figure 30 où nous avons représenté les variations du rapport des vitesses initiales, mesurées en formation de méthane, $\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}}$ en fonction de $\frac{(C_6H_5CH_3)_o}{(néo C_5H_{12})_o}$.

Nous avons entrepris une étude assez détaillée par chromatographie en phase gazeuse du système néopentane-toluène. Les résultats obtenus sont assez proches de ceux observés avec le propène et l'isobutène ; nous n'avons donc pas jugé nécessaire de les exposer de manière détaillée ici.

2°) Butènes.

Comme l'isobutène, les butènes-2 inhibent la pyrolyse du néopentane. Nous avons effectué une étude manométrique en présence de butène-2 trans. Bien qu'en raison de la propre pyrolyse du butène-2, les mesures manométriques donnent une valeur majorée du rapport $\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}}$, l'effet inhibiteur observé est très marqué (fig. 31).

Par contre, le butène-1 donne un effet inhibiteur moins prononcé en raison de sa plus faible stabilité thermique, le processus (1') ayant alors vraisemblablement une importance plus grande.

3°) Cyclopentadiène.

L'influence inhibitrice du cyclopentadiène a déjà été mentionnée (⁴³). Son addition au néopentane provoque une forte diminution de la vitesse de décomposition de cet hydrocarbure.

4°) Cyclopentane.

Le cyclopentane est un inhibiteur bien connu (⁴⁴). Nous avons observé qu'il inhibait fortement la pyrolyse du néopentane. Cet effet est vraisemblablement dû à la décomposition facile du radical cyclopentyle intermédiaire donnant de l'éthylène et un radical allyle, ce dernier intervenant dans de nouvelles terminaisons.

REMARQUE, : ACCELERATION DE LA PYROLYSE DU NEOPENTANE.

Le mécanisme rappelé au chapitre I de cette Deuxième Partie, dans le premier cas limite : $k_3 (\mu\text{H})_0 \ll k_2$, [A] apparaît donc susceptible de rendre compte des effets inhibiteurs décrits précédemment, dans le cas de la pyrolyse du néopentane.

Ces effets s'interprètent en supposant, qu'au facteur $\left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{YY}}\right)^{1/2}$ près, le radical libre Y. est moins réactif que le radical libre β . ($\text{CH}_3\cdot$) vis-à-vis de μH (néopentane) (inégalité [a]).

Mais, dans le cas contraire, où le radical libre Y. est plus réactif que β . ($\text{CH}_3\cdot$) vis-à-vis de μH (néopentane)

$$k_3 < \left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{YY}}\right)^{1/2} k_5 \quad [b]$$

nous avons montré [chap. I et (11)] qu'en ajoutant des concentrations croissantes de YH, on accélérait la pyrolyse de μH .

De tels effets peuvent être obtenus expérimentalement dans le cas de la pyrolyse du néopentane.

1°) Gaz chlorhydrique.

ANDERSON et BENSON (9) ont observé une nette accélération de la pyrolyse du néopentane par addition de HCl. Nous avons effectué un certain nombre d'expériences manométriques qui confirment ce résultat.

Un tel effet suppose alors que l'atome libre Cl. est nettement plus réactif que le radical libre $\text{CH}_3\cdot$ vis-à-vis du néopentane ; les données de la littérature confirment cette hypothèse : Cl. est beaucoup plus réactif que $\text{CH}_3\cdot$ vis-à-vis des hydrocarbures saturés (38).

Notons qu'ANDERSON et BENSON (⁴⁵), IMAI et TOYAMA (⁴⁶) ont également observé l'influence accélératrice d'HCl sur des pyrolyses d'éthers et d'aldéhydes, dans des cas se rapprochant de celui-ci : $[A], k_3 (\mu H)_0 \ll k_2$.

2°) Hydrogène sulfuré.

La décomposition thermique du néopentane en présence d'hydrogène sulfuré a été étudiée à 480°C, généralement dans un réacteur de Pyrex, vide, non traité ($s/v \approx 0,9 \text{ cm}^{-1}$), la pression partielle initiale de néopentane étant de 100 mm Hg.

a) Résultats expérimentaux.

Dans cette étude, nous nous sommes essentiellement intéressés aux produits principaux. La pyrolyse du néopentane est fortement accélérée par l'addition d'hydrogène sulfuré.

Sur la figure 32, nous avons représenté la formation de méthane et d'isobutène [courbes (1)] lors de la pyrolyse d'un mélange néopentane- H_2S de rapport $x = \frac{(H_2S)_0}{(\text{néo } C_5H_{12})_0} = 0,10$. Les courbes (2) sont les courbes de référence.

Sur la figure 33, nous avons représenté les variations du rapport des vitesses initiales de formation de méthane $\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}}$, en présence et en l'absence d'hydrogène sulfuré, en fonction du rapport x . La courbe représentative passe par un maximum vers $x = 0,25$.

Notons que, par contre, dans un réacteur rempli, non traité ($s/v \approx 9 \text{ cm}^{-1}$), l'effet peut devenir inhibiteur, l'inhibition devenant d'autant plus marquée que la teneur en H_2S est plus basse.

Nous n'avons pas mis en évidence de consommation appréciable d' H_2S ; elle serait, en tout cas, dissimulée par la dispersion inévitable due aux erreurs expérimentales.

b) Interprétation.

De tels effets accélérateurs relèvent du mécanisme général ($\mu\text{H}, \text{YH}$) présenté précédemment. Le radical libre $\text{HS} \cdot$ ($\text{Y} \cdot$) doit être plus réactif que le radical libre $\text{CH}_3 \cdot$ ($\beta \cdot$) vis-à-vis de la molécule de néopentane (μH).

Ces résultats sont à rapprocher de ceux de SCACCHI ⁽³⁵⁾ ⁽³⁶⁾ dans l'étude de la pyrolyse des mélanges éthane- H_2S ; l'addition d'hydrogène sulfuré conduit alors à un effet inhibiteur marqué.

En effet, l'éthane ⁽³⁵⁾ correspond au second cas limite du mécanisme présenté précédemment :

$$k_2 \ll k_3 (\mu\text{H})_0 \quad [\text{B}]$$

Dans ce cas, si YH n'augmente pas la vitesse d'initiation des chaînes, ce qui semble vraisemblable dans les conditions expérimentales employées, il a été montré ⁽¹¹⁾ qu' YH exerce une influence purement inhibitrice sur la pyrolyse de μH , quelles que soient les valeurs relatives de k_3 et de k_5 .

Dans l'étude des mélanges H_2S -éthane, il est à noter que les résultats obtenus sont en accord avec les données de la littérature pour les énergies de dissociation des liaisons $\text{HS} \cdot + \text{H}$ et $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot + \text{H}^*$.

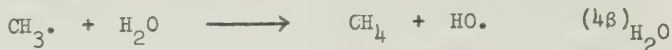
Les effets opposés de H_2S sur les pyrolyses du néopentane et de l'éthane confirment donc les prévisions issues du mécanisme proposé.

Remarque.

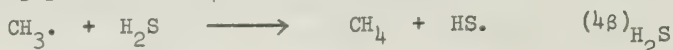
On peut se demander si, comme H_2S , H_2O accélère la pyrolyse du néopentane. L'expérience montre que l'addition de 10 mm Hg de vapeur d'eau n'a pratiquement pas d'influence accélératrice sur la pyrolyse du néopentane (50 mm Hg) à 512°C et à 655°C (dans

* Contrairement à H_2S , HCl n'a pratiquement pas d'effet inhibiteur sur la pyrolyse de l'éthane ⁽⁴⁷⁾, parce que l'énergie de dissociation de $\text{H} - \text{Cl}$ est nettement plus élevée que celle de $\text{H} - \text{SH}$.

ce dernier cas un réacteur en acier inoxydable a été utilisé). Ceci est vraisemblablement dû au fait que le processus :



est beaucoup plus difficile que le processus :



Il faudrait alors utiliser une concentration beaucoup plus forte de H_2O que de H_2S pour observer le même effet accélérateur.

3°) Méthylmercaptan.

Nous avons observé que l'addition de méthylmercaptan accroît sensiblement la vitesse de pyrolyse du néopentane. L'effet accélérateur de CH_3SH sur la pyrolyse d'autres substances organiques [acétaldéhyde par exemple (⁴⁸)] relève vraisemblablement du même type de mécanisme.

4°) Hydrogène.

Quelques expériences préliminaires nous ont montré que l'addition d'hydrogène accélère sensiblement la pyrolyse du néopentane. Cet effet est vraisemblablement dû à la plus grande réactivité de l'atome libre d'hydrogène que celle du radical libre méthyle vis-à-vis du néopentane.

5°) Hydrocarbures éthyléniques.

Nous avons observé manométriquement* que la pyrolyse du néopentane était accélérée par les pentènes-1 et -2 et par le méthyl-3 butène-1 qui sont pourtant des oléfines (YH) possédant des atomes H portés par des atomes C en α d'une double liaison et qui, par suite, doivent déjà avoir une influence inhibitrice. Celle-ci pourrait d'ailleurs être partiellement masquée par une certaine instabilité thermique du radical libre Y. (cf. 4ème Partie, § I).

* Ces observations préliminaires doivent faire l'objet de contrôles analytiques ultérieurs.

Mais ces hydrocarbures insaturés étant assez peu stables thermiquement, comparés aux alcanes, doivent, en outre, augmenter notablement la vitesse d'initiation des chaînes de décomposition du néopentane, par suite de l'apparition de nouveaux processus d'initiation [processus (1')] suivis, le cas échéant, de processus de "transfert".

-:-:-:-

TROISIEME PARTIE

AUTO - INHIBITION

DE LA PYROLYSE DU NEOPENTANE

-:-:-:-:-

Ce travail a été résumé dans une Note ⁽¹⁸⁾ parue en 1969.

I - MECANISME REACTIONNEL ET MODELE MATHEMATIQUE.

Dans la Seconde Partie de ce mémoire, nous avons étudié l'action inhibitrice de l'isobutène sur la pyrolyse du néopentane à l'instant initial. Nous avons proposé (cf. 2ème Partie, chapitre II, § II) un mécanisme qui rend compte, qualitativement et quantitativement, des résultats observés.

L'isobutène et le méthane sont les produits primaires principaux de pyrolyse du néopentane. Il a été facilement vérifié que le méthane n'a pas d'action sur cette réaction. Le mécanisme précédent doit donc logiquement permettre de rendre compte quantitativement de l'allure fortement auto-inhibée, par l'isobutène formé, de la pyrolyse du néopentane. Cette étude nous a permis, de plus, d'obtenir avec une précision satisfaisante la vitesse initiale de décomposition du néopentane ; les méthodes graphiques usuelles (tracé de la tangente) ne conduisaient qu'à des valeurs très imprécises.*

Désignons par (YH) la concentration instantanée de l'isobutène formé, par (μH) celle du néopentane, par V la vitesse instantanée de production de CH_4 et par V_f celle (fictive) qu'on observerait, à même avancement, en l'absence d'auto-inhibition.

A faible avancement, le rapport $\frac{V}{V_f}$ calculé à partir du mécanisme (en admettant l'approximation de l'état quasi-stationnaire

* D'autres méthodes de détermination de la vitesse initiale V_0 sont proposées et discutées en Annexe 5.

pour tous les atomes et radicaux libres) est sensiblement donné par une expression de la forme :

$$\frac{V}{V_f} \approx \frac{1 + a \frac{(YH)}{(\mu H)}}{1 + b \frac{(YH)}{(\mu H)}}$$

cf. 2ème Partie, chapitre II, § I et II.

a et b sont deux paramètres cinétiques (sans dimensions), fonctions de constantes de vitesse de processus élémentaires ; l'expression de ces paramètres dépend du cas limite considéré ; b est toujours très nettement supérieur à a.

Soit α le taux de conversion du néopentane à l'instant t ; par définition, on a :

$$(\mu H) = (\mu H)_0 (1 - \alpha)$$

Les relations approximatives suivantes peuvent être écrites :

$$(CH_4) \approx (YH) \approx (\mu H)_0 \alpha$$

Nous avons montré dans la Première Partie de ce mémoire, que la vitesse initiale V_0 de pyrolyse du néopentane pur varie sensiblement avec la concentration initiale de cet alcane selon la relation :

$$V_0 \approx k_0 (\mu H)_0^{3/2}$$

avec $k_0 = k_3 \left(\frac{k_1}{k_{\beta\beta}} \right)^{1/2}$

En l'absence d'auto-inhibition, on aurait :

$$V_f \approx k_0 (\mu H)^{3/2} = k_0 (\mu H)_0^{3/2} (1 - \alpha)^{3/2} \approx V_0 (1 - \alpha)^{3/2}$$

Compte tenu de l'expression précédente du rapport V/V_f , il vient alors :

$$V \approx V_0 (1 - \alpha)^{3/2} \frac{1 + (a - 1) \alpha}{1 + (b - 1) \alpha}$$

Mais :

$$V = \frac{d(CH_4)}{dt} \approx (\mu H)_0 \frac{d\alpha}{dt}$$

On déduit des deux relations précédentes, en intégrant :

$$t \approx \frac{(\mu H)_0}{V_0} \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^{3/2} \frac{1 + (a-1)\alpha}{1 + (b-1)\alpha}}$$

Il est dès lors possible de calculer l'expression de la vitesse moyenne d'apparition de CH_4 :

$$\bar{V} = \frac{(CH_4)}{t} \approx \frac{(\mu H)_0 \alpha}{t}$$

en reportant dans la relation ci-dessus l'expression de t calculée précédemment :

$$\boxed{\bar{V} \approx \frac{\alpha V_0}{\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^{3/2} \frac{1 + (a-1)\alpha}{1 + (b-1)\alpha}}}} \quad (\rho)$$

L'intégration conduit à différentes expressions de $\bar{V}$.

Si $a(a-1) > 0$, on calcule :

$$\bar{V} = \frac{\alpha V_0}{\frac{2b}{a} \left[\frac{1}{(1-\alpha)^{1/2}} - 1 \right] + \frac{b-a}{a [a(a-1)]^{1/2}} \cdot \text{Log } E_1} \quad (\rho_1)$$

avec :

$$E_1 = \frac{a + [a(a-1)(1-\alpha)]^{1/2}}{a - [a(a-1)(1-\alpha)]^{1/2}} \cdot \frac{a - [a(a-1)]^{1/2}}{a + [a(a-1)]^{1/2}}$$

expression qui peut se mettre également sous la forme :

$$\bar{V} = \frac{\alpha V_o}{\frac{2}{a} \left\{ b \left[\frac{1}{(1-\alpha)^{1/2}} - 1 \right] + \frac{b-a}{[a(a-1)]^{1/2}} \cdot E'_1 \right\}} \quad (\rho'_1)$$

avec :

$$E'_1 = \text{Arg th } \frac{(1-\alpha)^{1/2} (a-1)^{1/2}}{a^{1/2}} - \text{Arg th } \frac{(a-1)^{1/2}}{a^{1/2}}$$

Si $0 < a < 1$, on obtient :

$$\bar{V} = \frac{\alpha V_o}{\frac{2}{a} \left\{ b \left[\frac{1}{(1-\alpha)^{1/2}} - 1 \right] + \frac{b-a}{[a(1-a)]^{1/2}} \cdot E_2 \right\}} \quad (\rho_2)$$

avec :

$$E_2 = \text{Arc tg } \frac{(1-\alpha)^{1/2} (1-a)^{1/2}}{a^{1/2}} - \text{Arc tg } \frac{(1-a)^{1/2}}{a^{1/2}}$$

Cas particuliers :

$$\underline{a = 1} \quad \bar{V} = \frac{\alpha V_o}{2 \left\{ (b-1) [(1-\alpha)^{1/2} - 1] + b \left[\frac{1}{(1-\alpha)^{1/2}} - 1 \right] \right\}}$$

$$\underline{a = 0} \quad \bar{V} = \frac{\alpha V_o}{\frac{2b}{3} \left[\frac{1}{(1-\alpha)^{3/2}} - 1 \right] + \frac{b-1}{2} \left[1 - \frac{1}{(1-\alpha)^{1/2}} \right]}$$

Remarque : En toute rigueur, dans un des cas limites envisagés,

$$\left[\frac{k_5}{k_{YY}^{1/2}} < \frac{2 k_1^{1/2}}{(\mu H)_o^{1/2}} \right], \text{ le coefficient } b \text{ dépend de } (\mu H)^{1/2}. \text{ Les réactions}$$

étant étudiées à des avancements faibles (5 % maximum en général), nous considérons b comme une constante.

Les analyses chromatographiques des produits de la réaction permettent d'obtenir les valeurs de (CH_4) à différentes durées t de la réaction. On en déduit aisément des séries de valeurs expérimentales de $\bar{V}$ et de α .

Le problème consiste alors à estimer les paramètres V_0 , a et b du modèle (ρ) . Nous avons abordé ce problème d'estimation non-linéaire essentiellement par deux procédés. Une troisième méthode, plus générale, est également suggérée.

II - ETUDE STATISTIQUE.

La relation (ρ) peut se mettre sous la forme :

$$V_0 \approx \frac{\bar{V}}{F(\alpha, a, b)}$$

On dispose d'une série de résultats expérimentaux : $\alpha_i, \bar{V}_i$. Ayant fixé a et b , on calcule pour chaque couple de valeurs expérimentales $(\alpha_i, \bar{V}_i)$ la valeur correspondante de V_0 . On effectue ensuite l'analyse statistique des valeurs de V_0 . Ce problème est très classique ; la théorie en a été faite dans un certain nombre de traités de statistique ⁽⁴⁹⁾ ⁽⁵⁰⁾ ⁽⁵¹⁾ ⁽⁵²⁾. CÔME ⁽⁵³⁾ a décrit cette étude statistique dans une thèse soutenue récemment.

La série est caractérisée au moyen des paramètres suivants :

- valeur moyenne ($\bar{V}_0$)
- coefficient de variation (CV)
- dissymétrie (β_1)
- aplatissement (β_2)

Les valeurs optimales des grandeurs V_0 , a et b dont dépendent les paramètres ci-dessus de la série statistique sont atteintes lorsque CV , β_1 et β_2 sont voisins des valeurs d'une distribution normale théorique :

$$CV = 0 \% \qquad \beta_1 = 0 \qquad \beta_2 = 3$$

Remarques :

- Il ne suffit pas d'obtenir CV minimum pour que le modèle soit adapté aux résultats expérimentaux, car il peut y avoir un écart systématique qui ne serait pas mis en évidence. Mais si, de plus, les valeurs de β_1 et β_2 sont proches de celles d'une distribution normale, cette possibilité est écartée et on est sûr alors de la bonne adaptation du modèle.
- La recherche du "meilleur" couple (a , b) a été, non pas optimisée, mais traitée par une méthode d'encadrement ; le programme écrit permettait de calculer la vitesse initiale moyenne et les indices de dispersion pour 5 valeurs de a et 5 valeurs de b choisies à partir d'une première estimation. En effet, nous disposions des résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'inhibition, par l'isobutène, de la pyrolyse du néopentane à l'instant initial.

Nous avons généralement obtenu des valeurs de CV ($\approx 1 \%$), β_1 ($\approx 10^{-2}$) et β_2 (≈ 3) voisines des valeurs théoriques. On parvient donc à adapter correctement le modèle aux résultats expérimentaux.

Les résultats obtenus dans le cas de la pyrolyse d'une pression initiale de 25 mm Hg de néopentane à 512°C ont été présentés par ailleurs (⁵³). La valeur minimale du coefficient de variation compatible avec des valeurs satisfaisantes de β_1 et β_2 est obtenue pour :

$$V_0 = 0,34 \text{ mm Hg} \cdot \text{mn}^{-1}, \quad a \approx 3, \quad b = 110$$

Les déviations ($V_0 - \bar{V}_0$) présentent des ordres de grandeur (de $1,6 \cdot 10^{-2}$ à $0,1 \cdot 10^{-2} \text{ mm Hg} \cdot \text{mn}^{-1}$) et surtout une alternance des signes qui indiquent l'absence d'erreur systématique et une adaptation correcte des résultats calculés et expérimentaux.

L'étude de l'influence des variations de a et b sur CV , β_1 et β_2 permet de montrer que a est déterminé avec une nettement moins bonne précision que b . En effet, des variations importantes de a ,

b étant fixé, influent peu sur les valeurs de $\bar{V}_0$, CV, β_1 et β_2 , alors que ces mêmes grandeurs sont plus sensibles à des variations de b, a étant fixé. L'ordre de grandeur de CV ($\approx 1\%$) permet par ailleurs de penser que $\bar{V}_0$ est déterminé avec précision.

III - AJUSTEMENT PAR LA METHODE DES MOINDRES CARRES.

La méthode précédente est d'une mise en oeuvre simple, mais elle peut présenter deux inconvénients :

- si elle aboutit à la détermination des valeurs de V_0 , a et b, elle ne permet pas de chiffrer, par contre, la précision de ces évaluations et notamment celle de V_0 ;
- il faut, par ailleurs, disposer d'une estimation initiale des valeurs de a et b ce qui peut ne pas être toujours possible.

Lorsque les erreurs expérimentales sont indépendantes, distribuées normalement, de même écart-type σ_0 et centrées sur 0, il s'agit alors de mesures d'égale précision et sans erreurs systématiques (⁵¹). On peut montrer que, dans ces conditions, il est possible d'obtenir les estimateurs des paramètres correspondant au maximum de la fonction de vraisemblance par la méthode des moindres carrés (⁵⁴). Cette méthode consiste à rechercher le minimum de la fonction objet ou critère de performance :

$$S = \sum (\bar{V}_{\text{calculée}} - \bar{V}_{\text{expérimentale}})^2$$

par rapport aux variables de décision V_0 , a et b, la sommation étant étendue à tous les résultats expérimentaux d'une même série ; $\bar{V}$ est calculé à partir des expressions analytiques déduites de la relation (p).

La recherche du minimum d'une fonction de plusieurs variables peut être abordée par de nombreuses méthodes (⁵⁵). Nous avons utilisé ici la méthode de ROSENBROCK (⁵⁶), déjà employée au laboratoire par CÔME dans un autre travail (⁵⁷).

Sur le même exemple expérimental que précédemment (pyrolyse à 512°C d'une pression initiale de 25 mm Hg de néopentane), le calcul d'optimisation donne les résultats suivants :

$$V_0 = 0,34 \text{ mm Hg} \cdot \text{mn}^{-1}, \quad a \approx 4, \quad b = 115, \quad S_{\text{min.}} = 2 \cdot 10^{-4}$$

Les valeurs de V_0 , a et b sont tout à fait comparables à celles obtenues par l'étude statistique précédente.

Sur la figure 34, nous avons reporté les valeurs expérimentales et les valeurs calculées de $\bar{V}$ à différents instants, celles-ci correspondant au minimum de S (toujours dans le même exemple que celui cité précédemment).

On voit qu'aux erreurs expérimentales près, les points représentatifs de $\bar{V}_{\text{exp.}}$ et de $\bar{V}_{\text{calc.}}$ sont confondus ; il n'y a en particulier aucune déviation systématique ; l'adaptation du modèle à l'expérience apparaît donc comme très satisfaisante* et la loi de vitesse proposée rend bien compte de l'allure fortement auto-inhibée de la pyrolyse du néopentane.

Pour évaluer la précision des estimateurs de V_0 , a et b , nous avons utilisé la méthode simple proposée par CÔME (53) et résumée dans une Note (12).

De cette étude, on peut tirer les conclusions suivantes (qui n'ont qu'une valeur d'indication puisqu'il s'agit d'une détermination approchée) ; la probabilité pour qu'une variation de 5 % de V_0 soit significative est supérieure à 0,99 et pour qu'une variation de 5 % de b soit significative est légèrement inférieure à 0,95 ; en revanche, une variation de 5 % de a n'est absolument pas significative.

Ces conclusions sont en accord avec celles de l'étude précédente et les précisent.

* Les déviations relatives entre les vitesses moyennes calculées et celles déterminées expérimentalement sont de l'ordre de 3 %.

On peut donc penser que la détermination de V_0 par l'une ou l'autre des méthodes décrites précédemment se fera avec une précision de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. L'estimation de b , moins précise que celle de V_0 , reste d'une précision acceptable ; par contre, on dispose seulement d'un ordre de grandeur du paramètre a .

Remarques.

- 1°) Lorsqu'on travaille dans des conditions telles que l'auto-inhibition reste faible, les méthodes graphiques de mesure de V_0 alors applicables conduisent aux mêmes valeurs que le calcul d'optimisation.

Sur la figure 10 (énergie d'activation globale) 9 points ont été représentés ; les 6 correspondant aux températures les plus élevées (450 à 530°C) ont été obtenus par optimisation ; les 3 autres (430, 410 et 390°C) proviennent de mesures graphiques directes, l'auto-inhibition étant peu sensible dans ces conditions, en raison des très faibles avancements atteints. Il n'y a aucun décalage entre les deux séries de valeurs.

2°) Influence de l'avancement.

Une optimisation (cf. § III) a été effectuée sur deux séries de points expérimentaux, la seconde comportant des points à des avancements plus importants que la première, toutes autres choses égales par ailleurs. La pression initiale de néopentane est de 25 mm Hg, $T = 512^\circ\text{C}$.

On pourrait penser que les grandeurs relatives à l'instant initial seraient moins bien définies lorsqu'on effectue le calcul sur des points déterminés à avancement plus grand.

Les résultats obtenus montrent que l'influence de l'avancement sur la détermination des paramètres V_0 , a et b n'est pas très importante.

	V_0 mm Hg . mn ⁻¹	a	b	$\alpha_{\text{max.}}$
1ère série	0,34	4	115	5,6 %
2ème série	0,37	5	128	7,2 %

IV - INTEGRATION DIRECTE A PARTIR DU MECANISME.

La détermination des grandeurs cinétiques à l'instant initial, telle que nous l'avons réalisée, nécessite l'obtention d'une expression explicite reliant la vitesse moyenne à l'avancement.

Il n'est pas souvent possible, à partir d'un mécanisme, d'aboutir à une telle expression. En particulier, le passage par intégration de la vitesse instantanée V à la vitesse moyenne $\bar{V}$ est rarement réalisable.

On peut donc envisager une intégration directe à partir du mécanisme réactionnel.

L'analyse détaillée de ce problème a été faite par CÔME ⁽⁵³⁾ en liaison avec les études précédentes. Elle fait apparaître un certain nombre de difficultés, une des plus importantes étant le choix des variables de décision. En effet, il n'est pas possible d'optimiser l'ensemble des constantes de vitesse ; par ailleurs, un certain nombre d'entre elles sont mal déterminées. Il semble raisonnable d'optimiser 2 ou 3 constantes de vitesse et de considérer les autres comme des variables d'état ou des fonctions des variables de décision, leurs valeurs étant obtenues à partir des renseignements indépendants ou de contraintes imposées aux variables de décision. La fixation de ces contraintes est également délicate ; il faut en particulier éviter toute contradiction interne lors de cette opération.

Malgré ces difficultés et un choix de variables de décision qui aurait pu être meilleur, le calcul nous a conduits, après intégration par un procédé de KUTTA-RUNGE à deux approximations et après optimisation par la méthode de ROSENBROCK ⁽⁵⁶⁾, aux valeurs suivantes, toujours dans le cas de la pyrolyse d'une pression initiale de 25 mm Hg de néopentane à 512°C :

$$V_0 = 0,30 \text{ mm Hg} \cdot \text{mn}^{-1}, \quad a \approx 6, \quad b = 155, \quad S_{\min.} = 1,6 \cdot 10^{-4}$$

à comparer avec celles obtenues précédemment par optimisation sur la formule explicite (ρ) :

$$V_0 = 0,34 \text{ mm Hg} \cdot \text{mn}^{-1} , \quad a \approx 4 , \quad b = 115 , \quad S_{\min.} = 2 \cdot 10^{-4}$$

La constante a étant obtenue avec une précision très faible, la différence entre les deux résultats n'est pas significative ; par contre V_0 et b surtout présentent des écarts plus grands que ceux attendus. Ces écarts résultent sans doute d'hypothèses arbitraires, non justifiées par des considérations physico-chimiques, qui sont à la base du calcul ; un meilleur choix des variables de décision et la fixation de contraintes plus homogènes doivent permettre d'obtenir de meilleurs résultats.

Cette méthode d'intégration directe a l'avantage d'être plus générale que les méthodes utilisant une expression explicite de la vitesse moyenne. Elle doit permettre en particulier d'étudier des mécanismes réactionnels en abandonnant les hypothèses "classiques" de la cinétique qui peuvent être plus ou moins justifiées :

- approximation des chaînes longues ;
- approximation de l'état quasi-stationnaire.

Les résultats expérimentaux décrits précédemment (1ère et 2ème Parties) pourront constituer un cas intéressant d'application de telles méthodes.

V - COMPARAISON AVEC L'ETUDE DE L'INHIBITION PAR L'ISOBUTENE.

Nous avons étudié précédemment (2ème Partie, chap. II) l'inhibition de la pyrolyse du néopentane par l'isobutène. Il est donc intéressant de comparer les résultats provenant de l'addition d'isobutène à l'instant initial avec ceux obtenus à partir de l'action auto-inhibitrice de l'isobutène formé en cours de réaction.

Dans les deux cas, des études ont été faites à 480 et 512°C, avec une pression initiale de néopentane égale à 100 mm Hg ; une comparaison des résultats est donc possible.

T	auto-inhibition		inhibition	
	a	b	a	b
480°C	≈ 3	175	≈ 6	277
512°C	≈ 3	60	≈ 7	102

Les valeurs de a et b obtenues pour chaque série montrent, à chaque température d'expérimentation, des écarts appréciables, plus grands que ceux attendus.*

Ceux-ci peuvent résulter d'approximations faites dans les calculs. Nous avons négligé certains processus, par exemple (4μ) ; si cette dernière approximation semble ne soulever aucune difficulté lors de l'étude de l'auto-inhibition, son application peut être plus discutable en inhibition, à des teneurs "moyennes" d'isobutène ajouté.

Des erreurs expérimentales, des erreurs dues aux déterminations graphiques et des incertitudes sur les calculs d'optimisation peuvent contribuer aussi, pour une part au moins, aux écarts observés.

Un point plus important doit être souligné : dans les expériences d'inhibition, on ajoute à l'instant initial un pourcentage x d'isobutène au néopentane. Les seules espèces en présence sont alors le néopentane et l'isobutène.

Dans les expériences d'auto-inhibition, lorsqu'on se trouve en présence d'un même pourcentage x d'isobutène, cette fois isobutène et néopentane ne sont plus les seules espèces présentes dans le milieu

* Rappelons que par le calcul d'optimisation, lors de l'auto-inhibition, comme par les méthodes graphiques dans le cas des inhibitions par l'isobutène ajouté, la détermination de a est très imprécise. Les écarts sur a ne sont donc pas très significatifs.

réactionnel, mais il y a également des traces d'un certain nombre d'autres produits, issus de la pyrolyse du néopentane (cf. 1ère Partie) ou de l'isobutène formé (cf. Annexe 4). En effet, dans ce cas, on ne se trouve plus à l'instant initial mais à un avancement de x %.

Certains de ces produits tels que le propène, l'hydrogène ou le diméthyl-2,5 hexadiène-1,5 ont des influences cinétiques notables. Ceci revient à dire que le mécanisme simple que nous avons écrit ne représente très vraisemblablement qu'en première approximation le mécanisme réel d'auto-inhibition.

Ces écarts entre le mécanisme proposé et le mécanisme réel peuvent rendre compte de différences sensibles entre les deux séries de résultats.

Remarque :

Rappelons que, dans la pyrolyse du néopentane inhibée par l'isobutène, vers 500°C, on se trouve dans des conditions proches du second cas limite envisagé (cf. Seconde Partie, chap. II), c'est-à-dire :

$$\frac{k_5}{k^{1/2}_{YY}} \ll \frac{2 k^{1/2}_1}{(\mu H)_0^{1/2}}$$

a et b s'écrivent alors :

$$a = \left(\frac{k_{4\beta}}{k_3} + \frac{1}{2} \frac{k_z}{k_y} \right) \quad b = \left(\frac{k_{4\beta} (\mu H)_0^{1/2}}{2 k^{1/2}_1 k^{1/2}_{\beta\beta}} + \frac{k_z}{k_y} \right)$$

Une détermination de l'"énergie d'activation" E_b du terme b a conduit aux valeurs suivantes (pour une pression initiale de néopentane égale à 100 mm Hg) :

Conditions expérimentales	Domaine de temp.	Valeur en kcal/mole
auto-inhibition	450-530°C	- 37,5
inhibition	480-512°C	- 36

Compte tenu des observations précédentes, les deux déterminations conduisent à un bon accord.

Rappelons que les données de la littérature prévoient :

$$E_b \approx E_{4\beta} - \frac{1}{2} (E_1 + E_{\beta\beta}) \approx 8 - \frac{82}{2} \approx - 33 \text{ kcal/mole} .$$

Cette comparaison entre nos deux résultats expérimentaux et les données de la littérature semble satisfaisante. Le résultat indique que l'on doit se trouver effectivement au voisinage du cas limite précité.

On peut donc penser, qu'en première approximation, et malgré les réserves mentionnées sur le mécanisme proposé, cette méthode donne une représentation correcte des phénomènes d'auto-inhibition. Il serait d'ailleurs pratiquement impossible de tenir compte quantitativement de tous les effets cinétiques dus aux traces présentes dans le milieu réactionnel.

-:-:-:-:-

QUATRIEME PARTIE

D I S C U S S I O N

-:-:-

4 Nous traiterons ici, essentiellement, les résultats décrits dans les Deuxième et Troisième Parties de ce mémoire.

Nous venons de montrer, dans ce qui précède, que le schéma ($\mu\text{H}, \text{YH}$), examiné dans la Seconde Partie (chapitre I), permet d'interpréter les effets d'inhibition, par des corps hydrogénés, de la pyrolyse du néo-pentane. Ce même schéma permet également d'interpréter les effets d'accélération que nous avons décrits précédemment.

Mais il se peut que, dans certains cas, d'autres types de processus interviennent et introduisent ainsi des complications.

I - STABILITE DU RADICAL LIBRE Y. .

Dans tout ce qui précède, nous avons supposé que le radical libre Y. était thermiquement stable. Cette condition est évidemment remplie dans le cas où Y. est un atome libre.

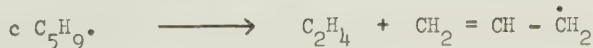
Il se peut qu'avec certains corps YH, le radical libre Y. se décompose de façon non négligeable lors d'un processus :



concurrent du processus (5), le nouveau radical libre y. pouvant lui-même donner lieu à d'autres processus. On assisterait alors à une co-pyrolyse en chaînes de μH et de YH.

La stabilité de Y. est grande lorsque ce radical est stabilisé par résonance (cas des radicaux allyle, méthylallyle et benzyle).

Par contre, avec d'autres radicaux, le problème peut se poser. C'est le cas, par exemple, pour le radical cyclopentyle qui se décompose selon un processus du type (6) pour donner une molécule d'éthylène et un radical allyle :



II - REACTIONS D'ADDITION.

1°) Processus possibles.

Considérons le cas de la pyrolyse d'un alcane (μH) inhibée par un hydrocarbure monoéthylénique (YH) possédant un atome H porté par un carbone en α de la liaison double.

Le mécanisme présenté précédemment explique l'action inhibitrice de ces hydrocarbures monoéthyléniques par des réactions d'abstraction d'hydrogène par le radical libre β . (CH_3 . dans les exemples précédents) porteur de chaînes.

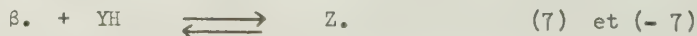
Mais il est bien connu que le radical méthyle (et les radicaux alkyles en général) peut s'additionner sur la double liaison d'un alcène. Des processus d'addition et les processus qui s'ensuivent ne pourraient-ils pas alors expliquer les phénomènes d'inhibition observés ou, tout au moins, ne joueraient-ils pas un rôle cinétique important ?

Supposons, par exemple, que, dans la pyrolyse d'un alcane pur ($\mu\text{H} = \text{m} + \beta\text{H}$), la concentration du radical libre β . soit très supérieure à celle du radical libre μ . ; alors, le processus de terminaison prépondérant est :

$$\beta. + \beta. \longrightarrow \text{produit(s)} \quad (\beta\beta)$$

ce qui est le cas dans la pyrolyse du néopentane (cf. Première Partie).

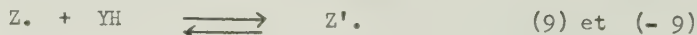
Admettons, à la limite, qu'au lieu d'arracher un atome d'hydrogène à l'oléfine YH [processus (4 β)], le radical alkyle β . donne lieu au processus réversible d'addition :



le nouveau radical alkyle Z . pouvant aussi réagir avec μH :



ou s'additionner à une nouvelle molécule d'oléfine :



ou encore se décomposer (autrement qu'en $YH + \beta.$) :



etc...

A une concentration suffisante de l'alcène, la somme des concentrations des nouveaux radicaux alkyles ($Z.$, $Z'.$, $z.$, ...) pourrait éventuellement devenir non négligeable devant la concentration du radical alkyle initial ($\beta.$) ; alors, à côté du processus ($\beta\beta$), il pourrait apparaître de nouveaux processus de terminaison des chaînes et en résulter aussi une certaine influence inhibitrice de l'alcène sur la pyrolyse de l'alcane.

Mais il semble qu'à eux seuls, de tels processus ne suffiraient généralement pas pour rendre compte quantitativement de l'effet inhibiteur mesuré ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁸⁾, du fait que les nouveaux radicaux libres formés seraient probablement plus réactifs que des radicaux libres allyliques $Y.$. Il se pose également le problème de leur stabilité.

Par contre, dans le cas particulier où le radical $\beta.$ porteur de chaînes est un atome libre d'hydrogène, il se peut que les processus d'addition du type (7) prennent une certaine importance (cf. travaux de PURNELL et coll., § III, 2).

2°) Cas du propène.

Il est possible, en effet, d'envisager de telles complications dans cet exemple. Les données de la littérature [cf. par ex. ⁽⁵⁹⁾ à ⁽⁶²⁾] montrent que le processus d'addition d'un radical libre $CH_3.$ sur la molécule de propène est plus facile que l'arrachement d'un atome d'hydrogène, par ce même radical $CH_3.$, pour donner une molécule de méthane et un radical allyle.

L'addition d'un radical $CH_3.$ à la molécule de propène conduit au radical butyle secondaire $CH_3 - CH_2 - \dot{C}H - CH_3$. Mais ce radical est peu stable dans les conditions expérimentales employées et se redécompose. Les données de la littérature indiquent qu'il perd plus facilement un $CH_3.$ (redonnant ainsi le propène) qu'un atome libre $H.$

Ce point de vue rejoint celui de DOMINEY et DANBY (⁶⁰) qui ont observé, à l'aide de radicaux CH_3 marqués au carbone 14, que la proportion de radicaux CH_3 réagissant sur C_3H_6 pour donner du méthane et des radicaux allyles croissait avec la température ; à 480°C presque tous les radicaux CH_3 réagissaient de cette manière.

Ceci conduit à penser que, dans l'exemple de la pyrolyse du néopentane inhibée par C_3H_6 (ainsi que par $\text{i-C}_4\text{H}_8$ ou le toluène), les processus d'addition n'ont pas une forte influence cinétique ; les concentrations de nouveaux radicaux (Z., Z', z.) restent peu élevées devant Y. et ainsi, leur participation à des processus de terminaison nouveaux est faible.

3°) Influence de l'éthylène et du benzène.

Des arguments expérimentaux, dans le cas de la pyrolyse du néopentane, peuvent être présentés en faveur de l'insuffisance de processus d'addition du porteur de chaînes CH_3 sur une molécule d'inhibiteur, pour rendre compte des forts effets observés.

En effet, certains hydrocarbures insaturés comme l'éthylène ne peuvent pas conduire, par arrachement d'un atome libre H., à la formation d'un radical libre allylique (stabilisé par résonance), mais peuvent, par contre, additionner un radical alkyle [cf. par ex. (⁶¹)], c'est-à-dire ici le radical CH_3 (β), selon un processus du type (7).

Nous avons constaté expérimentalement que l'éthylène avait une influence inhibitrice beaucoup moins forte que le propène sur la pyrolyse du néopentane, dans les mêmes conditions expérimentales (pression partielle et température).

Dans une première série d'expériences avec un rapport $x = \frac{(\text{C}_2\text{H}_4)_0}{(\text{néo C}_5\text{H}_{12})_0} = 0,37$, on n'observe aucune influence notable sur la formation de méthane par rapport à la pyrolyse du produit pur. Rappelons qu'avec une teneur identique en propène la vitesse est divisée par un facteur voisin de 12.

Une seconde série avec un rapport $x = \frac{(C_2H_4)_0}{(n\acute{e}o\ C_5H_{12})_0} = 1$ montre

une faible influence inhibitrice de l'éthylène, comparée à l'influence d'une teneur identique de propène.

Nous avons représenté, sur la même figure 35, la formation de méthane à 512°C dans la pyrolyse de 50 mm Hg de néopentane pur [courbe (1)], en présence d'une quantité égale d'éthylène [courbe (2)] et en présence d'une quantité égale de propène [courbe (3)]. Les effets observés sont donc d'un ordre de grandeur très différent.

*

*

Nous avons mentionné précédemment l'influence inhibitrice du toluène sur la pyrolyse du néopentane. Si ces effets inhibiteurs étaient dus à des processus d'addition de radicaux CH_3 . (B.) sur la molécule de toluène, on devrait observer également de forts effets inhibiteurs avec le benzène comme additif.

L'expérience montre que le benzène n'exerce aucune influence notable sur la pyrolyse du néopentane.

Nous avons représenté sur la figure 36 la formation de méthane à 512°C dans la pyrolyse de 25 mm Hg de néopentane pur (points blancs) et en présence d'une pression partielle de 10 mm Hg de benzène (points noirs). Dans les deux cas, les courbes représentatives sont confondues [courbe (1)]. En revanche, la même pression partielle de toluène inhibe très fortement la formation de méthane [courbe (2)].

Ces résultats semblent donc confirmer notre interprétation précédente : dans le cas de la pyrolyse du néopentane, les phénomènes d'addition sur les doubles liaisons des substances ajoutées ne semblent pas conduire à une influence cinétique importante. Par contre, ces phénomènes d'addition, avec les processus subséquents, permettent d'expliquer la consommation de l'éthylénique ajouté* et la formation de toutes sortes de produits autres que le méthane et l'isobutène.

* La présence de l'alcane augmente d'ailleurs la vitesse de consommation de l'alcène parce que la décomposition de l'alcane en radicaux libres [processus (1)] accélère la réaction complexe de consommation de l'alcène [cf. 2^{ème} Partie, chapitre II].

Rappelons que nous avons observé de telles complications dans la pyrolyse du néopentane inhibée par le propène, puisque plus de 25 produits autres que le méthane et l'isobutène ont été observés par chromatographie en phase gazeuse. Les mêmes observations peuvent être faites lorsque la substance inhibitrice est l'isobutène ou le toluène.

En présence d'éthylène nous avons également observé une consommation sensible de cet alcène et l'apparition de toutes sortes de nouveaux produits.

Nous avons fait quelques expériences en présence de butadiène-1,3 ; malgré une importante vitesse de consommation, l'influence cinétique de ce diène sur la pyrolyse du néopentane est peu sensible.

*

*

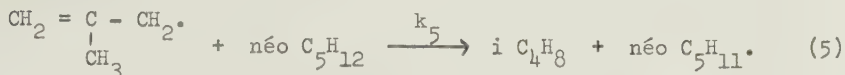
Dans le cadre de ce travail, nous pensons qu'il est intéressant de discuter rapidement les travaux de PURNELL et coll. qui se sont préoccupés surtout de l'auto-inhibition de pyrolyses d'alcanes. Il va de soi que lorsqu'un même inhibiteur est considéré, les mécanismes d'inhibition et d'auto-inhibition doivent être très proches.

III - TRAVAUX DE PURNELL et COLL.

1 - Récemment, PURNELL et coll. (²²) ont montré que l'addition du radical libre $\text{CH}_3\cdot$ sur la molécule d'isobutène ne pouvait pas rendre compte quantitativement de la forte auto-inhibition observée lors de la pyrolyse du néopentane, ce qui confirme les observations précédentes.

Le mécanisme qu'ils proposent pour rendre compte de l'auto-inhibition de la pyrolyse du néopentane est proche de celui que nous avons présenté précédemment pour interpréter l'action inhibitrice et auto-inhibitrice de l'isobutène sur cette décomposition thermique

(cf. 2ème et 3ème Parties). PURNELL et coll. (22) négligent le processus :



Leur schéma apparaît alors comme un cas limite de notre

mécanisme (2ème cas limite : $\frac{k_5}{k_{YY}^{1/2}} < \frac{2 k_1^{1/2}}{(\mu\text{H})_0^{1/2}}$). Il semble qu'effec-

tivement on se trouve au voisinage de ce cas limite vers 500°C ; il faudrait baisser la température d'expérimentation pour s'en écarter et se rapprocher du 1er cas limite.

Notons que, comme nous, PURNELL et coll. admettent dans cette étude l'approximation de l'état quasi-stationnaire pour tous les atomes et radicaux libres. Il est vraisemblable que ceci ne constitue qu'une première approximation, car le radical méthylallyle est stabilisé par résonance et, par suite, peu réactif. La même remarque s'applique aux autres radicaux de ce type (allyle et benzyloxy).

Sur l'exemple du néopentane, PURNELL et coll. interprètent donc l'auto-inhibition observée par un mécanisme d'abstraction d'hydrogène.

2 - Au contraire, PURNELL et coll. (63) (64) expliquent l'allure auto-inhibée de la pyrolyse de deux autres alcanes (propane et isobutane) à l'aide d'un processus d'addition du type* :



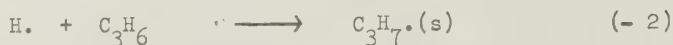
accompagné ou non de l'apparition de nouveaux processus de terminaison.

a) Admettant qu'à l'instant initial, la terminaison des chaînes de pyrolyse du propane pur relève du processus :

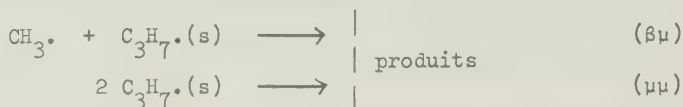


* le radical libre $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot$ formé pouvant se décomposer par le processus inverse (2), mais non par rupture d'une liaison C-C.

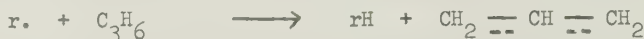
LEATHARD et PURNELL (⁶³) attribuent l'allure auto-inhibée (par le propène formé) de cette réaction à l'apparition du processus d'addition :



et des nouveaux processus de terminaison :

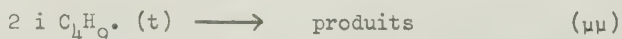


Mais il convient de remarquer qu'en conduisant à la formation de radicaux libres allyles, des processus d'abstraction du type :

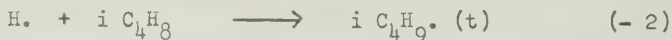


pourraient aussi faire apparaître d'autres processus de terminaison, ce qui contribuerait également à donner à la réaction une allure auto-inhibée.

b) Pour KONAR, PURNELL et QUINN (⁶⁴), l'allure auto-inhibée de la pyrolyse de l'isobutane serait due à l'isobutène et non au propène. De plus, ces auteurs estiment que la terminaison des chaînes relève du processus homogène :



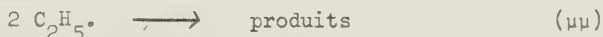
et que l'allure auto-inhibée de la réaction est essentiellement due à l'apparition du processus d'addition :



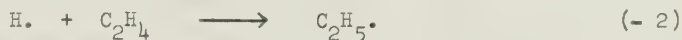
En fait, il ne nous semble pas clairement démontré qu'à l'instant initial, le seul processus important de terminaison homogène des chaînes soit celui suggéré. De plus, il paraît curieux que le propène formé primairement dans la réaction ne contribue pas aussi à donner à celle-ci une allure auto-inhibée ; d'ailleurs, il vient d'être signalé (⁶⁵) que l'addition de propène provoque une forte

inhibition de la pyrolyse de l'isobutane. Nous avons récemment confirmé cette observation au laboratoire* (⁶⁶). Enfin, il ne nous paraît pas exclu qu'ici encore, l'allure auto-inhibée de la réaction soit due, en partie au moins, à la formation de radicaux allyliques (par des processus d'abstraction) et à l'apparition de nouveaux processus de terminaison.

Remarque - La pyrolyse de l'éthane est une réaction légèrement auto-inhibée par l'éthylène formé. Il est très probable (³⁵) que le processus prépondérant de terminaison homogène des chaînes est toujours :



et que l'allure légèrement auto-inhibée de la réaction est due à l'apparition du processus d'addition :



3 - Dans un travail récent, LEATHARD (⁶⁷) a rassemblé les résultats obtenus lors des études d'auto-inhibition en un certain nombre de règles.

a) De tous les radicaux alkyles saturés qui peuvent être présents dans le milieu réactionnel, seuls les radicaux $\text{CH}_3\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$, $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ (s) et $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ (t) peuvent terminer les chaînes par des processus homogènes de combinaison. Cette observation provient de l'étude de la stabilité des radicaux et ne semble pas, à première vue, susciter d'objections majeures.**

b) L'addition de radicaux alkyles à des oléfines ne peut pas conduire à l'apparition de l'auto-inhibition ; ceci rejoint évidemment notre point de vue exposé précédemment et confirme notre

* A 490°C, une addition de 6 % de propène divise la vitesse initiale de pyrolyse de l'isobutane par un facteur voisin de 5. Un tel effet est proche de ceux de l'isobutène et du propène sur la vitesse initiale de pyrolyse du néopentane.

** Ces radicaux, en effet, ne peuvent se décomposer que par rupture d'une liaison carbone-hydrogène, qui est sensiblement plus difficile à rompre qu'une liaison carbone-carbone.

interprétation des inhibitions observées dans la pyrolyse du néopentane en présence de propène ou d'isobutène.

c) Les processus d'addition d'un atome H. sur une oléfine peuvent conduire à des phénomènes d'auto-inhibition lorsqu'ils forment des radicaux $C_2H_5\cdot$, $C_3H_7\cdot$ (s) et $i\ C_4H_9\cdot$ (t). Cette hypothèse est compatible avec la première.

d) L'abstraction d'hydrogène par des radicaux alkyles sur un produit saturé, y compris l'hydrogène moléculaire, ne peut pas conduire à l'apparition d'auto-inhibition. Nous avons toujours admis implicitement ce point de vue.

LEATHARD confirme le schéma proposé pour rendre compte de l'auto-inhibition de la pyrolyse du néopentane par l'isobutène formé. Par contre, il pense que les processus d'abstraction d'hydrogène par le radical libre méthyle sur la molécule de propène conduiraient à une inhibition moins marquée qu'avec l'isobutène et seraient donc moins efficaces de ce point de vue.

Cette remarque proviendrait, d'après LEATHARD, du fait suivant : de tels processus devraient intervenir dans la pyrolyse du butane n- et on s'attendrait ainsi à ce que cette pyrolyse ait une allure fortement auto-inhibée. Or LEATHARD affirme que cette pyrolyse n'est pratiquement pas auto-inhibée. Cette observation est contraire à celles faites par LARGE ⁽³⁹⁾ ⁽⁶⁸⁾ et au fait que le propène inhibe très fortement la pyrolyse du butane n- ⁽⁵⁸⁾.

Une comparaison de l'efficacité du propène et de l'isobutène, comme substances inhibitrices YH, peut être effectuée sur l'exemple du néopentane.

Dans les mêmes conditions expérimentales :

$$T = 495^{\circ}\text{C} \quad \text{néo } C_5H_{12} \quad P_o = 100 \text{ mm Hg,}$$

nous avons obtenu les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{lll} \text{- pour } C_3H_6 & b = 70 & \text{(mesure directe)} \\ \text{- pour } i\ C_4H_8 & b = 160 & \text{(valeur interpolée)} \end{array}$$

Remarquons que la valeur de b , plus forte dans le cas de l'isobutène, est alors compensée en partie par un terme a sensiblement plus grand que dans le cas du propène.*

Il semble donc effectivement que l'action inhibitrice du propène, due à des processus d'abstraction, soit un peu plus faible que celle de l'isobutène sur la pyrolyse du néopentane ; elle reste cependant très prononcée.

Dans l'exemple voisin du butane n-, elle est donc susceptible de rendre compte d'une allure auto-inhibée.

*

*

Nous pensons, quant à nous, que si les additions peuvent jouer un rôle dans des cas particuliers, lorsque H. est un porteur de chaînes β . [pyrolyse de l'éthane, par exemple], l'inhibition par des réactions d'abstraction ne se limite pas, comme semblent le penser PURNELL et coll., à l'exemple de l'auto-inhibition de la pyrolyse du néopentane. Les réactions d'abstraction peuvent rendre compte, pour une part appréciable au moins, des inhibitions et des auto-inhibitions de la pyrolyse d'autres alcanes.

Des analyses de traces (recherche de produits de terminaison) peuvent apporter alors d'utiles indications pour le choix du mécanisme prépondérant. Ainsi, dans l'inhibition et l'auto-inhibition de la pyrolyse du néopentane par l'isobutène, la mise en évidence du diméthyl-2,5 hexadiène-1,5 est un argument en faveur du mécanisme proposé.

* Des processus d'addition de CH_3 . sur la molécule d'isobutène (- 2), insuffisants pour expliquer seuls la forte action inhibitrice observée, peuvent cependant contribuer à accroître la valeur de b .

IV - AUTRES THEORIES DE L'INHIBITION.

D'autres théories ont été présentées pour rendre compte de phénomènes d'inhibition dans la pyrolyse de substances organiques. On peut se demander si elles ne sont pas applicables à l'exemple du néopentane. Nous allons présenter rapidement les arguments qui nous ont permis de ne pas les retenir.

1°) Intervention de processus hétérogènes.

Un certain nombre d'auteurs ont supposé que les processus hétérogènes jouaient un rôle important dans la pyrolyse d'alcanes de C_3 à C_5 . C'est le cas en particulier de VOEVODSKY ⁽⁶⁹⁾ qui admettait que, dans la pyrolyse des hydrocarbures, les processus d'initiation et de terminaison étaient hétérogènes, alors que les processus de propagation étaient homogènes. Depuis il a été montré sans ambiguïté, d'abord par les travaux de MARTIN et coauteurs ⁽⁷⁰⁾, que de telles pyrolyses étaient homogènes.

Ces résultats ont donc conduit à abandonner les théories interprétant les effets d'inhibition par une adsorption de l'inhibiteur sur les parois ; dans cette hypothèse, les sites "actifs" sont neutralisés, ce qui réduit l'initiation de la réaction. Cependant, des travaux récents de STEPUKHOVICH et coauteurs ⁽⁷¹⁾ sur la pyrolyse des butanes font appel à de telles interprétations pour rendre compte de l'effet inhibiteur du propène sur certaines propagations. Mais les forts effets hétérogènes observés par ces auteurs dans la pyrolyse des butanes nous paraissent en désaccord avec des travaux récents réalisés au laboratoire ⁽⁴⁰⁾ ⁽⁶⁸⁾ et font soupçonner la présence de traces d'oxygène dans le milieu réactionnel.

Si les théories fondées uniquement sur l'intervention de processus hétérogènes ne nous semblent pas susceptibles d'interpréter les effets observés, nous pensons, comme GOWENLOCK ⁽⁸⁾ que, dans certains cas, les effets hétérogènes doivent cependant être pris en considération.

Nous avons étudié expérimentalement l'influence des parois sur les réactions examinées précédemment. Des complications ont été effectivement décelées dans l'étude des mélanges néopentane-isobutène et néopentane-hydrogène sulfuré. Aussi avons-nous effectué nos expériences dans des réacteurs de faible rapport surface/volume ($0,9 \text{ cm}^{-1}$ environ) de manière à limiter les perturbations possibles.*

2°) Processus moléculaires.

De 1937 à 1962, HINSHELWOOD et coll. ont publié de nombreux travaux sur les inhibitions de décompositions thermiques d'alcanes, d'éthers, d'aldéhydes et de peroxydes [cf. par ex. (72)].

L'interprétation donnée par HINSHELWOOD et coll. repose sur la coexistence de deux mécanismes conduisant à la même stoechiométrie dans la pyrolyse de substances organiques :

- un mécanisme radicalaire qui peut être totalement inhibé ;
- un mécanisme moléculaire qui reste inchangé en présence d'inhibiteur.

Cette part de réaction moléculaire serait alors à l'origine des inhibitions limites observées.

Cette théorie a été longuement et vivement discutée [cf. par ex. (8)]. Comme l'ont souligné PURNELL et QUINN (6), les expériences réalisées par NICLAUSE et coll. ont montré clairement qu'un mécanisme moléculaire éventuel restait parfaitement négligeable dans la pyrolyse d'alcanes légers.

Remarquons que le mécanisme présenté précédemment (2ème Partie, chapitre I) permet de rendre compte d'une inhibition "pseudo-limite" sans faire intervenir aucun processus moléculaire.

* Le réacteur dynamique à co-courant d'inerte de TAYLOR et al. (23) constitue aussi un bon moyen d'étude de réactions où des effets de parois importants peuvent perturber les résultats.

Cependant, si des processus moléculaires éventuels sont négligeables devant la réaction totale, ils pourraient, par contre, garder une certaine importance devant la fraction de réaction qui subsiste lorsque l'inhibition est forte. Pour fixer les idées, une part moléculaire de 0,2 % est sans rôle appréciable devant la réaction non inhibée ; elle peut avoir un certain rôle lorsque la réaction est inhibée à 98 %, c'est-à-dire devant les 2 % qui subsistent encore.

De telles complications ne peuvent pas être absolument écartées. Les valeurs des fonctions de constantes de vitesse données précédemment seraient alors quelque peu modifiées.

3°) Théorie de REE, YANG et EYRING.

En 1962, REE, YANG et EYRING (⁷³) ont présenté un mécanisme d'inhibition fondé sur le "saloon effect". Le radical β . (ou μ .), porteur de chaînes prépondérant, peut s'additionner réversiblement à une molécule d'inhibiteur I pour former un complexe intermédiaire stable βI (ou μI).

Si un tel complexe peut être envisagé lorsque l'inhibiteur est NO, on imagine difficilement un tel intermédiaire stable lorsque I est le propène ou l'isobutène.

Avec MARTENS (⁷⁴), nous pensons que l'influence inhibitrice d'un corps sur une réaction de pyrolyse est souvent liée à l'apparition de nouveaux processus de terminaison des chaînes. Le calcul montre, par contre, que des processus du type "saloon effect" ne peuvent pas conduire à une influence inhibitrice.

*

*

Le mécanisme ($\mu H, YH$) paraît donc susceptible, en première approximation, de regrouper et d'interpréter l'inhibition de la pyrolyse du néopentane par un certain nombre d'hydrocarbures insaturés, plus précisément par des hydrocarbures possédant un atome H porté par un carbone en α d'une double liaison. Il conduit aussi à une interprétation

satisfaisante, en première approximation, de l'auto-inhibition de cette pyrolyse par l'isobutène formé. Ce même mécanisme explique l'accélération de la réaction par un certain nombre de corps hydrogénés possédant un hydrogène "mobile", tels H_2S ou HCl .

Nous pensons que ce mécanisme peut interpréter aussi, pour une part au moins, des effets d'accélération ou d'inhibition de la pyrolyse d'autres alcanes. Rappelons qu'il a permis d'expliquer l'inhibition de la pyrolyse de l'éthane par H_2S ⁽³⁵⁾.

Cependant, il ne permet pas de rendre compte de tous les effets d'inhibition ou d'accélération observables et il est utile d'attirer l'attention sur ses limites.

Limites du mécanisme ($\mu H, YH$).

L'inhibition de pyrolyses par NO ne peut pas être interprétée à l'aide d'un schéma du type ($\mu H, YH$) puisque celui-ci implique un "transfert d'hydrogène". Mais les différences notables observées dans l'action de NO et dans celle du propène font aussi penser que le mécanisme d'inhibition par NO diffère de celui d'inhibition par le propène. Il est vraisemblable que l'échec de certaines théories présentées précédemment vient essentiellement du fait qu'elles ont voulu rendre compte, à la fois, de l'effet d'hydrocarbures insaturés comme le propène et de l'effet de NO. Nous ne discuterons pas ici du mécanisme d'action de NO, qui est encore controversé et pour lequel nous renvoyons le lecteur à trois mises au point récentes ⁽⁶⁾ ⁽⁸⁾ ⁽⁷⁵⁾.

L'influence complexe de l'oxygène sur la pyrolyse d'alcanes ne peut pas, non plus, être expliquée par un schéma du type ($\mu H, YH$). Mais elle peut être interprétée à l'aide d'un autre schéma, qui implique aussi la propagation de plusieurs réactions en chaînes à interactions mutuelles [cf. ⁽⁷⁶⁾].

--:--:--:--:--

RESUME

et

CONCLUSIONS

Nous avons exposé les résultats de nos recherches sur la pyrolyse du néopentane, son inhibition et son auto-inhibition.

Dans une première partie, nous avons déterminé les caractéristiques chimiques et cinétiques et le mécanisme de pyrolyse du néopentane pur à l'instant initial.

Dans une seconde partie, nous avons tout d'abord résumé les conséquences cinétiques du mécanisme théorique d'inhibition ou d'accélération, par des corps hydrogénés, de la pyrolyse homogène de substances organiques, que nous avons proposé et étudié en 1966. Nous avons ensuite confronté à l'expérience les prévisions de ce mécanisme dans le cas de la pyrolyse du néopentane inhibée par des hydrocarbures possédant un atome H porté par un carbone en α d'une double liaison (propène, isobutène, toluène).

Dans une troisième partie, nous avons étudié l'auto-inhibition de la pyrolyse du néopentane et proposé une méthode originale de détermination de sa vitesse initiale.

Enfin, dans une quatrième partie, nous avons discuté les mécanismes d'inhibition et d'auto-inhibition proposés.

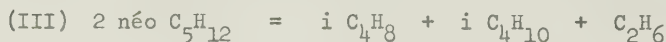
I - LA PYROLYSE DU NEOPENTANE A L'INSTANT INITIAL.

La pyrolyse du néopentane a été étudiée par chromatographie gazeuse, entre 450 et 530°C, dans des réacteurs en Pyrex, à des pressions initiales comprises entre 25 et 200 mm Hg. La réaction a été étudiée à faible avancement, afin de déterminer tout d'abord ses caractéristiques chimiques et cinétiques à l'instant initial (caractéristiques extrapolées à avancement nul, c'est-à-dire en l'absence de produits moléculaires de réaction).

La pyrolyse du néopentane vers 500°C implique l'équation stoechiométrique primaire principale :

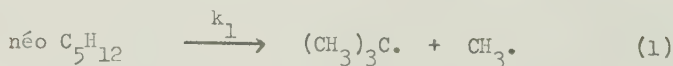


et les équations stoechiométriques primaires mineures :

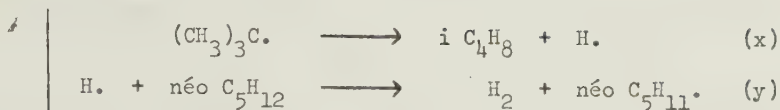


La pyrolyse s'effectue essentiellement par un mécanisme radicalaire en chaînes ; nous avons en effet montré (cf. Deuxième Partie) qu'il est possible d'inhiber presque complètement la réaction (à plus de 98 %), ce qui prouve que tout processus moléculaire éventuel est négligeable.

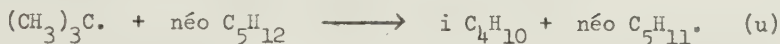
A l'instant initial, la décomposition thermique du néopentane peut être essentiellement représentée par un mécanisme homogène en chaînes longues, initiées par le processus (d'ordre 1) :



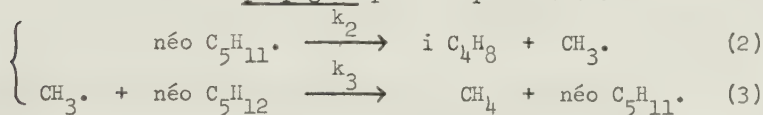
suivi des processus de "transfert" :



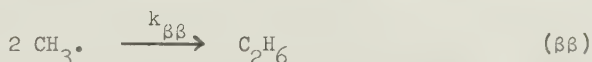
et, accessoirement, du processus de "transfert" :



Les chaînes sont propagées par les processus :



et terminées par le processus (d'ordre pratiquement égal à 2 au-delà de 100 mm Hg environ) :



La constante de vitesse du processus monomoléculaire (1) est sensiblement donnée par l'expression :

$$k_1 \approx 10^{16,8} \cdot \exp\left(-\frac{82\,000}{RT}\right) \text{ s}^{-1} \quad (\text{A})$$

Cette expression diffère un peu de celle obtenue par TSANG (27) à beaucoup plus haute température (vers 900°C) et par une méthode très différente (tube à ondes de choc, en présence de toluène) :

$$k_1 \approx 10^{16,1} \cdot \exp\left(-\frac{78\,200}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

La constante de vitesse initiale de la réaction globale (d'ordre 3/2) est sensiblement égale à :

$$k_o = k_3 \left(\frac{k_1}{k_{\beta\beta}}\right)^{1/2} \approx 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{50\,000}{RT}\right) \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{B})$$

Cette relation est proche de celle obtenue manométriquement par ENGEL et al. ⁽²⁶⁾ et confirmée par ANDERSON et BENSON ⁽⁹⁾ :

$$k_0 = 10^{13,2} \cdot \exp\left(-\frac{51\,500}{RT}\right) \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{et}$$

de celle qu'on peut calculer :

$$k_0 = 10^{12,9} \cdot \exp\left(-\frac{51\,000}{RT}\right) \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

à partir de notre évaluation (A) de k_1 et de la valeur moyenne de déterminations indépendantes de k_3 $k_{\beta\beta}^{-1/2}$ ⁽³⁰⁾.

Comparaison de nos résultats à ceux de PURNELL et coll. et à ceux de TAYLOR et al. (1969).

Nous avons comparé nos observations et conclusions, qui ont été résumées dans des communications en 1968 ⁽¹⁵⁾ et 1969 ⁽²¹⁾, à celles publiées récemment (1969) par deux groupes de chercheurs ⁽²²⁾ ⁽²³⁾.

1 - PURNELL et coll. ⁽²²⁾ ont étudié la pyrolyse auto-inhibée du néopentane à faible avancement, entre 440 et 550°C, dans le domaine de pression initiale 20-550 mm Hg et dans des réacteurs en silice.

De nombreuses observations et conclusions de ce travail confirment les nôtres. Cependant, il subsiste quelques divergences, en particulier sur les points suivants.

a) PURNELL et coll. ne mentionnent pas la stoechiométrie primaire mineure (IV). Contrairement à nous, ces auteurs supposent que la vitesse initiale de production de H_2 est pratiquement égale à celle de formation de C_2H_6 et qu'elle représente une mesure correcte de la vitesse du processus d'initiation (1) ; ils établissent alors l'expression suivante de la constante de vitesse k_1^* :

* Avec cette hypothèse, nos résultats expérimentaux conduiraient à l'expression :

$$k_1 = 10^{17,8} \cdot \exp\left(-\frac{84\,000}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

$$k_1 \approx 10^{18} \cdot \exp \left(- \frac{85\,800}{RT} \right) s^{-1}$$

4 Cette relation diffère quelque peu de notre expression (A) de k_1 ; cette dernière, au contraire, est très proche de l'expression moyenne suggérée par PURNELL et coll. pour représenter approximativement l'ensemble de leurs résultats et ceux de TSANG (27) :

$$k_1 \approx 10^{17} \cdot \exp \left(- \frac{82\,000}{RT} \right) s^{-1}$$

b) PURNELL et coll. donnent deux expressions de la constante de vitesse globale k_o de production de CH_4 . Ces deux expressions de k_o diffèrent notablement de celle (B) que nous avons déterminée et semblent difficilement compatibles avec les expressions probables de k_1 et de $k_3 k_{\beta\beta}^{-1/2}$.

c) PURNELL et coll. ne mentionnent pas de diminution de l'ordre initial n_o de production de CH_4 en-dessous de 100 mm Hg environ et n'observent pas d'effet retardateur d'un gaz inerte sur la pyrolyse du néopentane à basse pression.

2 - TAYLOR et al. (23), utilisant un réacteur dynamique sans parois, ont proposé l'expression suivante pour la vitesse globale de décomposition homogène du néopentane entre 650 et 800°C :

$$- \left[\frac{d(\text{néo } C_5H_{12})}{dt} \right]_o = 10^{16,9} \exp \left(- \frac{80\,500}{RT} \right) \cdot (\text{néo } C_5H_{12})_o \text{ mole.cc}^{-1} \cdot s^{-1} \quad (C)$$

Les caractéristiques cinétiques de la réaction à "haute" température (dans un réacteur dynamique sans parois) sont donc très différentes de celles déterminées vers 500°C (dans un réacteur statique classique).

De plus, TAYLOR et al. trouvent qu'à "haute" température, H_2 et C_2H_6 deviennent des produits principaux de la réaction.

D'après les auteurs précités, les différences entre leurs observations à "haute" température et celles faites vers 500°C seraient dues à l'intervention, dans les expériences à "basse" température, de processus hétérogènes (aux parois du réacteur) conduisant à la formation de méthane et d'isobutène.

L'interprétation de TAYLOR et al. ne nous paraît pas satisfaisante ⁽¹⁹⁾. En effet, aucun effet de parois n'a été observé dans la pyrolyse du néopentane entre 400 et 500°C [présent travail et ⁽¹⁵⁾ ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾].

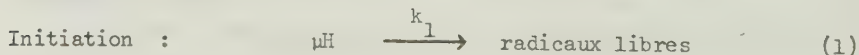
Nous pensons que les différences entre les résultats obtenus entre 650 et 800°C ⁽²³⁾ et ceux obtenus entre 450 et 550°C [présent travail et ⁽⁹⁾ ⁽¹⁵⁾ ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾ ⁽²⁶⁾] proviennent essentiellement du fait que la longueur de chaînes de la réaction homogène diminue assez rapidement quand la température augmente, de sorte qu'à suffisamment "haute" température, la vitesse initiale globale de consommation du néopentane tend à devenir égale à la vitesse d'initiation :

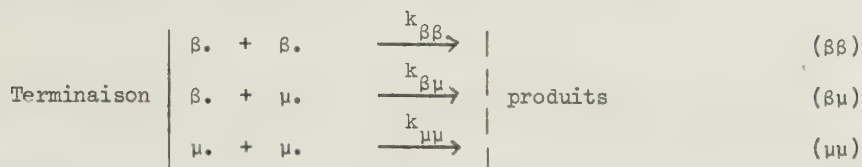
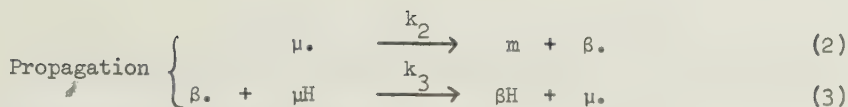
$$2 k_1 (\text{néo } C_5H_{12})_0 \approx 10^{17,1} \cdot \exp \left(- \frac{82\,000}{RT} \right) (\text{néo } C_5H_{12})_0 \text{ mole.cc}^{-1} \cdot s^{-1}$$

II - INHIBITION DE LA PYROLYSE DU NEOPENTANE.

A - Nous avons tout d'abord résumé les conséquences cinétiques du mécanisme d'inhibition ou d'accélération, par des corps hydrogénés (YH), de la pyrolyse homogène de substances organiques (pH), que nous avons proposé et étudié en détail en 1966 ⁽¹¹⁾.

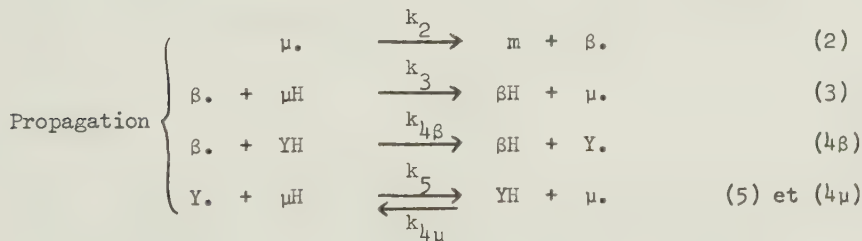
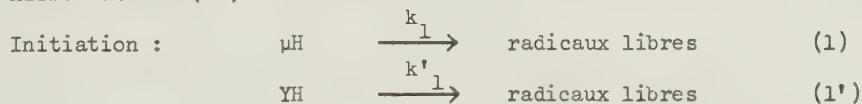
À l'instant initial, le mécanisme de pyrolyse d'une substance organique pure (néopentane par ex.) peut souvent être schématisé de la manière suivante :





Dans ce schéma, μH représente la substance organique pyrolysée, $\mu.$ désigne le radical libre porteur de chaînes qui se décompose monomoléculairement [processus de propagation (2)] et $\beta.$ désigne le radical libre porteur de chaînes qui réagit bimoléculairement avec μH en lui arrachant un atome H [processus de propagation (3)]. Enfin, m et βH désignent les produits primaires principaux de pyrolyse de μH .

Pour représenter la pyrolyse, à l'instant initial, de la substance organique μH en présence d'un autre corps YH comportant également un atome d'hydrogène "mobile", nous avons proposé le mécanisme suivant ⁽¹¹⁾ :



Terminaison : processus $(\beta\beta)$, $(\beta\mu)$, $(\mu\mu)$, (βY) , (μY) et (YY) de destruction, deux à deux des radicaux libres $\beta.$, $\mu.$ et $Y.$

Ce schéma suppose essentiellement que les radicaux libres $\beta.$ et $\mu.$ (porteurs de chaînes dans la décomposition de μH pur) peuvent

réagir avec YH en donnant un nouveau radical libre Y., thermiquement stable, mais susceptible de réagir avec μH en régénérant YH.

A partir de ce mécanisme, on peut montrer que, dans le cas général, YH exerce, à la fois, sur la pyrolyse de μH :

- une influence inhibitrice, due au fait que YH tend à faire apparaître de nouveaux processus de terminaison des chaînes,
- une influence accélératrice, due au fait que YH tend à faire apparaître un nouveau type de décomposition en chaînes de μH ,
- éventuellement, une seconde influence accélératrice, si la présence de YH accroît sensiblement la vitesse d'initiation des chaînes.

1°) Considérons d'abord le 1er cas limite : $k_3 (\mu\text{H})_0 \ll k_2 [A]$

En l'absence de YH, on a : $(\mu.) \ll (\beta.)$ et la terminaison des chaînes implique essentiellement le processus $(\beta\beta)$.

Admettant qu'en première approximation, on a :

$$k_{\beta Y} = 2 (k_{\beta\beta} k_{YY})^{1/2}$$

on peut montrer que, dans la mesure où YH n'augmente pas la vitesse d'initiation des chaînes, le résultat global des influences opposées de YH est une inhibition de la pyrolyse de μH , si l'on a l'inégalité suivante :

$$\left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{YY}} \right)^{1/2} k_5 < k_3 \quad [a]$$

c'est-à-dire si, au facteur $\left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{YY}} \right)^{1/2}$ près, le radical libre Y. est moins réactif que le radical libre β . vis-à-vis de μH .

2°) Dans le 2ème cas limite : $k_2 \ll k_3 (\mu\text{H})_0 [B]$

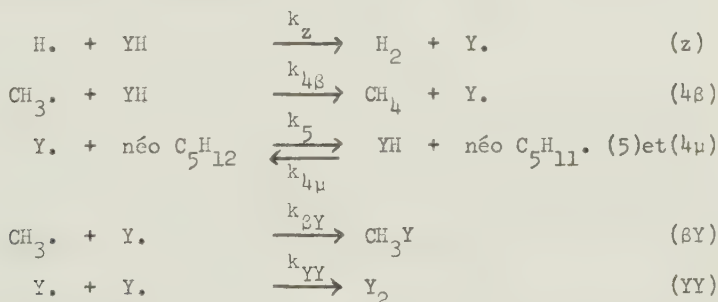
En l'absence de YH, on a : $(\beta.) \ll (\mu.)$ et le processus de terminaison prépondérant est $(\mu\mu)$.

On peut montrer que, si YH n'augmente pas la vitesse d'initiation des chaînes, YH a alors une influence purement inhibitrice sur la pyrolyse de μH (quelles que soient, cette fois, les valeurs relatives de k_3 et de k_5).

B - L'étude de la pyrolyse du néopentane, à l'instant initial, vers 500°C (cf. 1ère Partie) nous a montré que cette réaction relève pratiquement du cas limite $[A]$.

Nous avons cherché à comparer à l'expérience les prévisions du mécanisme théorique précédent, dans le cas de la pyrolyse du néopentane (μH) en présence de corps hydrogénés (YH).

1 - Le propène et l'isobutène inhibent fortement la décomposition thermique du néopentane à l'instant initial. Ces influences inhibitrices peuvent être essentiellement interprétées en ajoutant au mécanisme de pyrolyse du néopentane pur (cf. Première Partie) les processus suivants :



Dans ce mécanisme, YH représente le propène ou l'isobutène et Y. symbolise le radical libre allyle $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2.$ ou méthylallyle $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2.$ respectivement.

Ce schéma cinétique apparaît comme un exemple du mécanisme général ($\mu\text{H}, \text{YH}$) et correspond au cas où l'on a :

$$k_3 (\mu H)_0 \ll k_2 \quad [A]$$

$$\left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{YY}} \right)^{1/2} \cdot k_5 < k_3 \quad [a]$$

et où YH n'augmente pratiquement pas la vitesse d'initiation des chaînes.

A partir de ce schéma, nous avons montré que le rapport des vitesses initiales de formation de méthane par pyrolyse du néopentane (μH) , en présence $[(V_o)_{\mu H, YH}]$ et en absence $[(V_o)_{\mu H}]$ d'inhibiteur (YH), peut se mettre sensiblement sous la forme :

$$\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}} \approx \frac{1 + a \frac{(YH)_0}{(\mu H)_0}}{1 + b \frac{(YH)_0}{(\mu H)_0}} \quad (R_{III})$$

a et b étant des paramètres cinétiques adimensionnels fonctions de constantes de vitesse de processus élémentaires.

Une relation de ce type permet effectivement de rendre compte de nos résultats expérimentaux. Nous avons déterminé les valeurs des paramètres a et b ; a (qui est très inférieur à b) est estimé avec une précision beaucoup moins bonne que b.

Le mécanisme proposé permet aussi de comprendre que la formation des petites quantités d'éthane est plus fortement inhibée par le propène ou l'isobutène que la formation des produits principaux (CH_4 et $i C_4H_{10}$) de pyrolyse du néopentane.

Enfin, le schéma proposé explique la formation primaire de traces de diallyle ou de diméthyl-2,5 hexadiène-1,5 (YY) lors de la pyrolyse du néopentane en présence de propène ou d'isobutène respectivement.

Nous avons noté, dans le cas du propène en particulier, une consommation non négligeable de l'inhibiteur dans certaines

conditions. Cette consommation provient d'une réaction thermique complexe de l'alcène ajouté, réaction qui est accélérée par le néopentane.

Enfin, dans le cas particulier de la pyrolyse du néopentane inhibée par l'isobutène, nous avons mis en évidence des effets de parois, qu'en première approximation, nous avons négligés pour interpréter nos résultats expérimentaux dans un réacteur vide ($s/v \approx 0,9 \text{ cm}^{-1}$).

- 2 - Nous avons étudié, de façon moins détaillée, l'influence inhibitrice d'autres substances YH (toluène en particulier) sur la pyrolyse du néopentane. Les observations faites paraissent compatibles avec le mécanisme ($\mu\text{H}, \text{YH}$) proposé.

Remarque. Nous avons montré que ce même mécanisme ($\mu\text{H}, \text{YH}$) permet aussi d'expliquer l'effet accélérateur d'autres corps hydrogénés (HCl , H_2S , ...) sur la pyrolyse du néopentane.

III - AUTO-INHIBITION DE LA PYROLYSE DU NEOPENTANE.

Le mécanisme proposé pour interpréter l'influence inhibitrice de l'isobutène sur la pyrolyse du néopentane à l'instant initial, doit logiquement permettre de rendre compte aussi de l'allure fortement auto-inhibée (par l'isobutène formé) de la décomposition thermique du néopentane vers 500°C .

Il est ainsi possible de calculer, à faible avancement, une relation de la forme :

$$\bar{V} \approx V_0 \cdot F(\alpha, a, b) \quad (\rho)$$

entre la vitesse moyenne $\bar{V} = \frac{(\text{CH}_4)}{t}$, la vitesse initiale V_0 de formation du méthane, le taux de conversion α du néopentane pyrolysé et les deux paramètres cinétiques adimensionnels a et b .

La relation (ρ) rend bien compte des résultats expérimentaux. Connaissant les valeurs expérimentales de $\bar{V}$ en fonction de α , nous avons déterminé les paramètres a et b et la vitesse initiale V_0 de pyrolyse du néopentane (mesurée en formation de méthane) par optimisation de ces trois grandeurs sur ordinateur*. Remarquons que l'obtention de V_0 était difficile et imprécise par les méthodes graphiques usuelles, en raison précisément de l'allure fortement auto-inhibée de la réaction. Nous avons résolu ce problème d'estimation non-linéaire essentiellement par deux procédés (étude statistique et ajustement par la méthode des moindres carrés), qui donnent des résultats très voisins. V_0 est ainsi déterminée avec une bonne précision et b avec une précision acceptable ; par contre, on obtient seulement un ordre de grandeur de a (qui est très inférieur à b).

Mais on note des écarts appréciables entre les valeurs de a et b ainsi obtenues à partir d'expériences d'auto-inhibition et les valeurs de a et b issues de l'étude de l'inhibition, par l'isobutène, de la pyrolyse du néopentane à l'instant initial (à même température et même concentration initiale de néopentane). Ces écarts peuvent être dus, en partie, aux inévitables erreurs expérimentales et aux approximations faites. Il est vraisemblable que ces écarts sont aussi dus au fait suivant : le mécanisme relativement simple d'inhibition que nous avons proposé ne doit représenter qu'en première approximation le mécanisme réel d'auto-inhibition ; en effet, dans une expérience d'inhibition, à l'instant initial, de la pyrolyse du néopentane, les seules espèces présentes sont l'isobutène et le néopentane ; au contraire, dans une expérience d'auto-inhibition, à un certain avancement, d'autres produits issus de la pyrolyse du néopentane ou de l'isobutène formé, sont également présents dans le milieu réactionnel et certains d'entre eux ont une influence cinétique.

*

*

* Les valeurs de V_0 rapportées dans ce travail ont généralement été obtenues par cette méthode.

Nos observations et conclusions sur la pyrolyse du néopentane inhibée par le propène ou l'isobutène et sur l'auto-inhibition de cette décomposition ont été résumées dans des communications en 1968 ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾ et 1969 ⁽¹⁷⁾ ⁽¹⁸⁾ ⁽²¹⁾.

Récemment (1969), PURNELL et coll. ⁽²²⁾ ont expliqué l'auto-inhibition observée dans la pyrolyse du néopentane par un schéma qui apparaît comme un cas limite (2ème cas limite : $\frac{k_5}{k_{YY}^{1/2}} \ll \frac{2 k_1^{1/2}}{(\mu H)_O^{1/2}}$) du

mécanisme que nous avons proposé pour interpréter l'inhibition et l'auto-inhibition de la réaction par l'isobutène ; en effet, PURNELL et coll. négligent le processus (5). Il est effectivement vraisemblable, d'après nos résultats expérimentaux, qu'on est pratiquement dans ce second cas limite, du moins à température suffisamment élevée (vers 500°C).

*

*

En conclusion, l'influence inhibitrice de l'isobutène sur la pyrolyse du néopentane et l'allure auto-inhibée de cette décomposition semblent bien dues essentiellement à la formation de radicaux libres méthylallyles (Y.) $\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CH}_2$ (stabilisés par résonance donc peu

réactifs), qui font apparaître de nouveaux processus de terminaison des chaînes (βY) et (YY).

IV - DISCUSSION.

Nous avons montré, dans ce qui précède, que le mécanisme ($\mu H, YH$) permet d'interpréter de nombreux effets d'inhibition (et aussi d'accélération), par des corps hydrogénés (YH), de la pyrolyse du néopentane (μH).

Mais on peut se demander si d'autres types de processus n'interviennent pas également.

Considérons en particulier la pyrolyse du néopentane (μH) inhibée par un alcène (YH) possédant un atome H (au moins) porté par un C en α de la liaison double (propène ou isobutène par ex.). Le mécanisme que nous avons proposé pour expliquer l'action inhibitrice de ces oléfines implique des processus d'abstraction d'un atome H de l'alcène par le radical libre CH_3 . (β .) pour donner un radical libre (Y .) allylique (stabilisé par résonance, donc peu réactif). En plus des processus écrits dans le mécanisme ($\mu\text{H}, \text{YH}$), des processus d'addition de radicaux libres à l'alcène et des processus subséquents doivent permettre d'expliquer une certaine consommation de cette oléfine* et la formation de petites quantités de divers produits nouveaux lors de la pyrolyse de l'alcane en présence de l'alcène. Mais alors, de tels processus d'addition et les processus qui s'ensuivent ne jouent-ils pas aussi un rôle cinétique important dans le phénomène d'inhibition, par l'oléfine, de la pyrolyse de l'alcane ?

Nous pensons qu'à eux seuls, de tels processus ne suffiraient pas pour rendre compte quantitativement des effets inhibiteurs mesurés dans la pyrolyse du néopentane en présence de propène ou d'isobutène, du fait que les nouveaux radicaux libres formés seraient plus réactifs que des radicaux libres allyliques Y . . Telle est également l'opinion de PURNELL et coll. (²²) dans le cas de l'auto-inhibition (par l'isobutène) de la pyrolyse du néopentane.

D'une façon plus générale, nous pensons, avec LEATHARD (⁶⁷) que l'addition de radicaux libres alkyles à des oléfines ne peut pas conduire à des effets inhibiteurs marqués.

Il convient de noter, à ce propos, que l'éthylène, qui ne peut pas donner (par arrachement d'un atome H) un radical libre allylique, mais qui peut additionner un radical libre alkyle, a une influence inhibitrice beaucoup moins forte que le propène ou l'isobutène sur la

* La présence de l'alcane augmente d'ailleurs la vitesse de consommation de l'oléfine.

pyrolyse du néopentane, bien que l'éthylène soit aussi consommé à une vitesse non négligeable*.

Considérons maintenant des processus d'addition d'atomes libres H. sur des oléfines :



conduisant à la formation de radicaux libres alkyles pouvant se décomposer par le processus inverse (2), mais non par rupture d'une liaison C-C ; de tels radicaux libres sont plus stables que des radicaux alkyles susceptibles de se décomposer par rupture d'une liaison C-C, car celle-ci est plus facile à briser qu'une liaison C-H.

Il est possible que de tels processus d'addition d'atomes libres H. conduisent à des effets inhibiteurs d'alcènes sur la pyrolyse de certains alcanes (⁶⁷). C'est ainsi que PURNELL et coll. expliquent les allures auto-inhibées de la pyrolyse du propane (⁶³) et de celle de l'isobutane (⁶⁴). Mais il ne nous paraît pas exclu que les allures auto-inhibées de ces réactions soient dues, en partie au moins, à la formation de radicaux allyliques (par des processus d'abstraction) et à l'apparition de nouveaux processus de terminaison des chaînes.

En conclusion, nous pensons que le mécanisme d'abstraction (MH, YH) permet d'interpréter, en première approximation au moins, de nombreux effets d'inhibition ou d'accélération, par des corps hydrogénés (YH), de la pyrolyse de substances organiques (MH), en particulier d'alcanes.

* De même, le benzène n'exerce aucune influence notable sur la pyrolyse du néopentane, qui est fortement inhibée, par contre, par le toluène.

A N N E X E S

M E T H O D E S E X P E R I M E N T A L E S

Elles seront décrites de façon très succincte ; une description détaillée en a été effectuée dans un travail récent ⁽⁷⁷⁾.

1°) Préparation et stockage des réactifs.

Le néopentane utilisé (99,95 % molaire, qualité Research grade) provient de la Phillips Petroleum Company, ainsi que la plupart des hydrocarbures que nous avons utilisés à l'exception de l'éthane (99,9 % molaire, provenance Air Liquide) et de quelques oléfines. L'hydrogène sulfuré est fourni par la SNPA.

La purification de ces réactifs a déjà été décrite dans des travaux réalisés précédemment au laboratoire [cf. par ex. ⁽³⁵⁾ ⁽⁴⁰⁾ ⁽⁴¹⁾].

Dans l'étude de la pyrolyse du néopentane en présence d'un additif YH, nous avons effectué séparément la purification de chacun des réactifs, puis mélangé ceux-ci dans une station munie d'une pompe de circulation, d'un modèle proche de ceux déjà décrits dans la littérature [cf. par ex. ⁽⁷⁸⁾].

2°) Unité de pyrolyse et de mesure.

Le montage utilisé est voisin de ceux employés précédemment pour l'étude de la pyrolyse de l'isopentane ⁽⁴¹⁾, de l'isobutane ⁽⁴⁰⁾ ou de l'éthane ⁽³⁵⁾.

3°) Réalisation des garnissages et traitement des réacteurs.

Ces opérations ont été décrites dans d'autres travaux [cf. par ex. (35) (41)].

4°) Analyses chromatographiques.

Au moment de la prise d'échantillon, le contenu du réacteur est détendu dans une ou deux ampoules (selon le nombre d'analyses à effectuer) préalablement vidées. Le mélange gazeux est ainsi trempé à température ambiante.

Les ampoules, voisines d'un modèle déjà décrit dans la littérature (79), sont du type à by-pass ; leur volume est de l'ordre de 8 cm³, le diamètre intérieur de 6 mm. La pression d'échantillon dépend de la pression dans le réacteur et représente environ la moitié de celle-ci.

Pour les analyses d'hydrogène, une modification a été effectuée de manière à augmenter la quantité d'échantillon soumise à analyse.

a) Analyse des hydrocarbures.

Elle a généralement été effectuée sur un appareil PERKIN-ELMER F 20, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme d'hydrogène. Le four a été modifié pour permettre l'utilisation de colonnes de grande longueur. La colonne, maintenue à 30°C, comporte un remplissage de firebrick 60-80 mesh imprégné à 20 % de squalane ; sa longueur est de 6,5 m et le diamètre intérieur de 4 mm. L'azote R (Air Liquide) sert de gaz porteur.

D'autres appareils munis de colonnes différentes ont été utilisés pour résoudre des problèmes analytiques particuliers. Citons deux exemples :

- analyse des hydrocarbures en présence de H₂S : appareil PERKIN-ELMER 154 équipé d'un détecteur à thermistances ; gaz porteur H₂ ; colonne de Supasorb imprégné de squalane à 40 % environ, longueur 6,5 m, diamètre intérieur 4 mm ;

- dosage des traces d'hydrocarbures "lourds" : appareil AEROGRAPH Hy-Fi 600, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme d'hydrogène ; colonne de Firebrick imprégné de SE 30 à 10 %, longueur 3 m, diamètre intérieur 1,2 mm.

Généralement les chromatogrammes ont été exploités par les méthodes de triangulation habituelles. Pour certaines analyses et en particulier pour suivre des consommations de réactifs, nous avons utilisé un intégrateur électronique LTT.

b) Analyse des autres gaz.

L'hydrogène est dosé sur un appareil PERKIN-ELMER F 6/3 à thermistances. La colonne a une longueur de 2 m ; elle est garnie de charbon actif. Le four est à 25°C ; on utilise également l'azote R comme gaz porteur.

L'oxygène est dosé sur un autre appareil PERKIN-ELMER F 6/3 avec un détecteur à thermistances. On utilise une colonne garnie de tamis moléculaire (25 AFNOR) dans un four à 37°C ; le gaz porteur est l'hydrogène. Cette colonne ne permet de doser que l'oxygène ; en particulier, les pics d'azote et de néopentane se confondent.

-:-:-:-

INFLUENCE DES IMPURETES
(OXYGENE ET BUTANE N -)
DANS LA PYROLYSE DU NEOPENTANE

Nous avons vu précédemment que le néopentane employé contenait environ 0,05 % molaire de butane n-. La seule méthode efficace pour éliminer de telles traces serait la chromatographie préparative, d'une mise en oeuvre difficile.

Nous avons mentionné également l'existence de traces d'oxygène, provenant vraisemblablement de l'introduction du néopentane dans la station ou préexistant dans le produit commercial, et l'impossibilité de les faire disparaître totalement. L'existence de ces impuretés ne peut-elle pas perturber l'étude de la pyrolyse du néopentane ?

1°) Influence de l'oxygène.

Alors que la faible sensibilité à l'oxygène de la stoechiométrie principale avait déjà été observée par d'autres auteurs ⁽²⁶⁾ ⁽⁸⁰⁾, on pouvait se demander, par contre, si ces traces d'oxygène n'avaient pas une influence notable sur les produits formés en faible quantité, et en particulier sur ceux résultant des stoechiométries mineures.

Dans ce but, nous avons fait quelques expériences en ajoutant systématiquement de petites quantités d'oxygène (0,03 %), ce qui

Tableau I

Néopentane désoxygéné au maximum ($\approx 0,02 \% O_2$)								
Temps de pyrolyse	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	$i C_4H_{10}$	$i C_4H_8$	méthyl-2 butène-1
5 mn	0,0056	0,911	0,00053	0,00089	0,00095	0,00013	0,850	0,00334
3 mn	0,0033	0,637	0,00038	0,00075	0,00059	0,00007	0,610	0,00195
Néopentane + 0,03 % O_2 (teneur totale $\approx 0,05 \%$)								
5 mn	0,0032	0,975	0,00058	0,00109	0,00103	0,00012	0,922	0,0041
3 mn	0,0022	0,672	0,00039	0,00082	0,00067	0,00006	0,645	0,0022
T = 480°C P _O = 100 mm. Hg de néopentane Réacteur de Pyrex, vide, non traité								

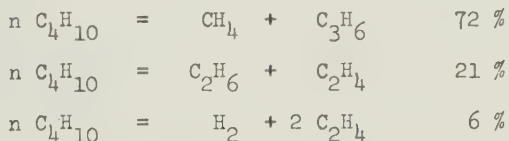
aboutissait à multiplier par 2,5 environ la teneur limite habituelle (0,02 %). Quelques résultats sont donnés dans le tableau comparatif I.

On voit sur ce tableau I que l'addition d'oxygène a une influence accélétratrice très limitée sur la formation de tous les hydrocarbures (produits principaux et traces). Par contre, l'action inhibitrice de l'oxygène sur la production des traces d'hydrogène est sensiblement plus marquée ; il se peut que les quantités relevées dans l'ensemble de ce travail soient en réalité sous-évaluées par rapport à leurs valeurs "vraies" c'est-à-dire celles qui seraient obtenues si l'on arrivait à désoxygéner totalement le néopentane. Il est donc possible que l'écart réel des vitesses initiales de formation d'hydrogène et d'éthane soit encore plus important que celui qui a été observé.

Il convient de remarquer également que l'influence de l'oxygène est d'autant plus faible que la température est plus élevée ; à 512°C, les écarts observés seraient nettement réduits.

2°) Influence du butane n-.

Rappelons d'abord que les stoechiométries primaires principales de pyrolyse du butane n- se répartissent approximativement de la façon suivante [cf. par ex. (68) (81) (82)] vers 500°C :



Si les quantités relatives de néopentane et de butane n- permettent d'exclure une influence notable de ce dernier sur la formation des produits principaux, on peut examiner, par contre, dans quelle mesure la formation des produits mineurs peut être modifiée, en particulier celle de propène, d'éthylène et d'éthane.

Nous avons donc ajouté des traces de butane n- au néopentane et observé l'influence de la modification du taux de cette impureté sur

Tableau II

Néopentane avec 0,10 % de butane n-								
Temps de pyrolyse	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	i C ₄ H ₁₀	i C ₄ H ₈	méthyl-2 butène-1
5 mn	0,0052	0,896	0,00084	0,00100	0,00161	0,00014	0,835	0,00315
3 mn	0,0037	0,640	0,00059	0,00079	0,00106	0,00007	0,594	0,00185
Néopentane avec 0,14 % de butane n-								
5 mn	0,0053	0,880	0,00117	0,00125	0,00213	0,00013	0,822	0,00336
3 mn	0,0030	0,626	0,00080	0,00090	0,00149	0,00007	0,557	0,00186
Référence : néopentane avec 0,05 % de butane n- Voir Tableau I précèdent : néopentane désoxygéné au maximum								
T = 480°C P ₀ = 100 mm Hg de néopentane Réacteur de Pyrex, vide, non traité								

les produits dosés. Quelques résultats de ces essais sont donnés dans le tableau II.

La comparaison des données précédentes ne montre pas d'écarts significatifs, compte tenu des incertitudes expérimentales, sur la production de : H_2 , CH_4 , $i C_4H_{10}$, $i C_4H_8$ et méthyl-2 butène-1.

La production d'éthane augmente un peu avec la teneur en butane n-, celle d'éthylène notablement plus (de l'ordre de 50 % lorsque le taux de butane n- croît de 0,05 %) et celle de propène encore davantage.

Il semble donc possible que la formation, de caractère primaire, d'éthylène et de propène, non explicable par le mécanisme suggéré pour la pyrolyse du néopentane à l'instant initial soit attribuable, pour une part au moins, au butane n- présent comme impureté.

La formation d'éthane est également accrue, si bien que les valeurs reportées (fig. 2) sont des valeurs par excès et que dans ce cas aussi, l'écart réel hydrogène-éthane à l'instant initial est plus grand qu'on ne le mesure effectivement. Une telle remarque est en faveur de l'existence de la stoechiométrie primaire mineure (IV), car il faut une autre source d'hydrogène pour rendre compte de l'excès observé.

3°) Comparaison avec les observations de PURNELL et coll. ⁽²²⁾.

PURNELL et coll. ⁽²²⁾ ont étudié également l'influence des impuretés hydrocarbonées contenues dans le néopentane. Sur ce point leurs observations rejoignent les nôtres, sauf en ce qui concerne l'éthane. Ils ont comparé, en particulier, les résultats obtenus avec du néopentane identique au nôtre (Phillips 99,97 %), avec du néopentane commercial (Matheson 99 % ; impureté principale : butane n-) et avec du néopentane purifié par chromatographie préparative gaz-solide (moins de 0,001 % d'impuretés sous forme d'hydrocarbures). Notons également que ces auteurs ont dégazé au maximum les hydrocarbures étudiés, mais contrairement à nous, ne disposaient pas de méthodes analytiques permettant de doser l'oxygène restant.

Comme nous, PURNELL et coll. observent que la formation de méthane, d'isobutène et des isopentènes n'est pas modifiée de façon appréciable selon l'origine du néopentane. Ils ont noté, ce qui confirme nos hypothèses, que la formation de l'éthylène et du propène apparaissait comme secondaire lorsqu'ils utilisaient du néopentane purifié par chromatographie préparative et primaire avec du néopentane contenant du butane n- en impureté.

PURNELL et coll. observent que les quantités d'éthane produites sont comparables en utilisant du néopentane à 99 et 99,97 % et seulement légèrement inférieures aux précédentes avec du néopentane purifié par chromatographie préparative. La sensibilité de la formation d'éthane à la présence d'impuretés nous semble plus grande comme on l'a vu précédemment (paragraphe 2°)). En ajoutant seulement 0,09 % de butane n- (soit une teneur totale de 0,14 %) l'éthane croît de 20 % à plus de 40 % selon l'avancement. Or, d'après les spécifications MATHESON, la qualité commerciale contient près de 1 % de butane n-, soit une teneur pratiquement six fois plus forte. Nous pensons que les résultats des dosages d'éthane doivent être sensiblement modifiés lorsque le néopentane contient d'appréciables quantités de butane n-.

-:-:-:-:-

LA REACTION THERMIQUE COMPLEXE DU PROPENE

La réaction thermique du propène a fait l'objet de nombreux travaux, soit dans des buts technologiques (étude de cracking d'oléfines pour obtenir un ou des produits déterminés), soit dans le cadre d'études fondamentales.

Contrairement à l'opinion de STEPUKHOVICH et al. (⁷¹), le propène se décompose de façon appréciable dès 500°C, si bien qu'il faut tenir compte de cette décomposition dans l'étude de l'inhibition de la pyrolyse d'alcanes par cette oléfine.

Au moment où nous avons entrepris l'étude des mélanges néopentane-propène (1965), un certain nombre de travaux avaient déjà été publiés sur la réaction thermique du propène ; nous citerons en particulier ceux de LAIDLER et WOJCIECHOWSKI (⁸³), AMANO et UCHIYAMA (⁸⁴) et SAKAKIBARA (⁸⁵). Cependant ces travaux montraient des divergences assez prononcées entre les résultats annoncés ou étaient effectués à des températures trop élevées (⁸⁵) pour que nous puissions en tirer parti dans nos conditions expérimentales. Il en est de même du travail plus récent de CHAPPELL et SHAW en tube à ondes de choc (⁸⁶).

Il a donc été nécessaire de réexaminer cette réaction dans les conditions habituelles de pression et de température où nous opérons, en particulier afin de pouvoir corriger nos résultats analytiques bruts (cf. Seconde Partie, chapitre II). Quelques mois après l'achèvement de

cette étude, paraissait un mémoire de KALLEND, PURNELL et SHURLOCK (⁸⁷) dont certains résultats et conclusions sont proches des nôtres.

Nous avons eu connaissance récemment du travail de SIMON et BACK sur le même sujet (⁸⁸) ; les processus d'initiation y sont envisagés et surtout les processus responsables de l'allure auto-accélérée de la réaction. Les processus envisagés par SIMON et BACK pour en rendre compte (polymérisation) peuvent être discutés, en particulier la nature des agents de branchement dégénéré, mais les analyses des produits de la réaction confirment plutôt nos résultats en ce qui concerne les hydrocarbures légers.

La réaction thermique du propène se révèle beaucoup plus complexe que celle des alcanes voisins. L'analyse a montré, dans nos travaux comme dans ceux de PURNELL et coll. (⁸⁷), la formation d'un grand nombre de produits. PURNELL et coll. (⁸⁷) en ont dosé 26 et identifié 25 ; notons que 14 de ces produits n'avaient pas été mis en évidence par LAIDLER et WOJCIECHOWSKI (⁸³).

Comme PURNELL et coll. (⁸⁷), nous pensons qu'un mécanisme simple ne peut pas donner une description exacte de la cinétique, même dans les premiers stades de la réaction. Aussi, nous nous bornerons à donner une brève description assez qualitative des résultats obtenus.

*

*

Nous avons réalisé deux séries d'expériences à 512°C, une à la pression initiale de 50 mm Hg, l'autre à 18 mm Hg. Ces séries ont été utilisées comme références dans les études d'inhibition de la pyrolyse du néopentane par le propène.

La réaction a une allure très auto-accélérée. Nous avons représenté sur la figure 37 la formation des premiers produits légers par ordre d'importance : éthylène, méthane et somme : isobutène, butène-1, butadiène-1,3.

L'extrapolation de la répartition des produits dosés à avancement nul (H_2 et hydrocarbures de C_1 à C_4) conduit aux résultats suivants :

C_2H_4	44 %
CH_4	30,5 %
i C_4H_8 , 1- C_4H_8 , 1,3- C_4H_6	13,5 % (avec 1,3- C_4H_6 prépondérant)
C_2H_6	4,5 %
trans-2- C_4H_8	3,5 %
cis-2- C_4H_8	2 %
H_2	2 %

Notons que le dosage du propane n'était pas réalisable avec la colonne employée. La répartition indiquée ci-dessus est très proche de celle observée par PURNELL et coll. (⁸⁷) près de 100° au-dessus. Le déficit en carbone s'interprète par la formation de produits lourds insaturés.

Cette répartition est peu sensible à la pression et les traces d'oxygène la modifient peu. Pour une mole d'éthylène, il se forme environ 0,7 mole de méthane et 0,3 mole d'insaturés en C_4 (butène-1, isobutène et butadiène). Ce résultat a servi de base à nos corrections lors de l'étude de la pyrolyse des mélanges néopentane-propène.

Remarques sur la réaction thermique de l'éthylène.

Elle est au moins aussi complexe que celle du propène. Nous avons également examiné rapidement cette question vers 500°C, à la suite de l'étude de l'influence de l'éthylène sur la pyrolyse du néopentane (cf. 4ème Partie). Les résultats de nos travaux sur la réaction thermique de l'éthylène ont fait l'objet d'une communication (³⁹).

Nous avons trouvé que les produits primaires principaux étaient l'éthane, le butène-1, le butadiène-1,3, l'hydrogène, le propène et le méthane. Le mécanisme proposé pour rendre compte de ces résultats est assez complexe.

En 1968, HALSTEAD et QUINN (⁹⁰) ont publié une étude sur le même sujet mais effectuée à température un peu plus élevée (550-600°C). Nos observations sont généralement compatibles avec celles des chercheurs anglais précités. On note toutefois quelques différences ; alors que nous avons observé que, vers 500°C, le propène et le méthane sont des produits primaires de la réaction, HALSTEAD et QUINN pensent que ces deux substances sont de nature secondaire.

Récemment DELBOURGO et coauteurs (⁹¹) ont publié des travaux sur le craquage de l'éthylène ; leur domaine de température (700 à 900°C) est trop différent du nôtre et les avancements obtenus trop élevés pour que des comparaisons puissent être faites.

-:-:-:-:-

LA REACTION THERMIQUE COMPLEXE DE L'ISOBUTENE

La réaction thermique de l'isobutène a dû être envisagée pour les mêmes raisons que celle du propène : dans les conditions où l'action inhibitrice de l'isobutène est étudiée, la décomposition de cette oléfine ne peut pas être considérée comme nulle.

Il y a peu de travaux publiés sur la réaction thermique de l'isobutène. SZWARC ⁽⁹²⁾ et TANIEWSKI ⁽⁹³⁾ ont examiné cette réaction, mais il n'existe pas d'étude analytique récente et détaillée analogue à celle de PURNELL et coll. ⁽⁸⁷⁾ ou de SIMON et BACK ⁽⁸⁸⁾ sur le propène. Un travail récent ⁽⁹⁴⁾ a été effectué à trop haute température pour que nous puissions en utiliser les résultats.

Nous avons donc essentiellement étudié la formation des produits légers dans des conditions expérimentales proches de celles habituellement utilisées (512°, 50 mm Hg).

La formation des produits au cours du temps est, comme dans le cas du propène, d'allure auto-accélérée. Les produits principaux dont la formation est représentée sur la figure 38 sont, par ordre d'importance décroissante : méthane, propène, hydrogène, éthylène et éthane.

Le dosage de l'isobutane est imprécis car il existe déjà dans le réactif de départ ; les butènes ne sont pas dosables sur le type de colonne employé.

Il est à noter que le propène et l'isobutène se décomposent à des vitesses du même ordre de grandeur.

Nous avons observé que l'isobutène est de loin le plus stable des hydrocarbures insaturés en C_4 . Le classement par stabilités décroissantes serait : isobutène, butène-2 (cis et trans), butène-1 et butadiène-1,3 (le butène-2 se décompose globalement environ 10 fois plus vite que l'isobutène).

Il est intéressant de remarquer que la décomposition thermique de l'isobutène est très sensible à la nature et à l'étendue des parois ; en réacteur de Pyrex, rempli ($s/v \approx 11 \text{ cm}^{-1}$) et traité à PbO , la décomposition est environ dix fois plus rapide, toutes autres choses égales par ailleurs, que dans un réacteur de Pyrex vide, non traité ($s/v \approx 0,9 \text{ cm}^{-1}$). L'origine de ces écarts n'a pas été déterminée.

-:-:-:-

METHODES DE DETERMINATION
DE LA VITESSE INITIALE

Dans la Troisième Partie de ce mémoire, nous avons étudié l'auto-inhibition de la pyrolyse du néopentane et proposé une méthode originale de détermination de la vitesse initiale. La mise en oeuvre en est assez complexe et il arrive fréquemment que les calculs ne puissent pas être conduits aussi loin.

On peut donc se demander si d'autres méthodes plus simples de détermination de la vitesse initiale ne pourraient pas être envisagées. Rappelons, en effet, qu'une mesure graphique directe (tangente à l'instant initial de la courbe représentative : pression de néopentane décomposé vs temps) n'est pas utilisable ici en raison de la très forte auto-inhibition observée.

Deux types de méthodes sont à considérer :

- des méthodes graphiques d'extrapolation, à l'instant initial, des données au cours du temps ;
- des méthodes utilisant des modèles empiriques.

1°) Méthodes graphiques d'extrapolation.

LETORT (⁹⁵) a préconisé et utilisé une détermination graphique de la vitesse initiale d'une réaction possédant un ordre double. Cette méthode nécessite la détermination des vitesses instantanées à partir de la tangente à la courbe représentative des produits formés en fonction du

temps. L'obtention de ces vitesses instantanées se révèle longue et délicate, ce qui limite les possibilités de la méthode. Ce procédé n'est pas utilisable dans le cas du néopentane, car un ordre au cours du temps constant ne peut pas être mis en évidence.

D'autres méthodes, en particulier celle de BROCHE et GIBERT (⁹⁶) et celle de CHEVILLON et MAHIEUX (⁹⁷), utilisent les données brutes de l'expérience, mais sont d'une application plus ou moins commode ; leur analyse montre qu'elles sont fondées sur l'emploi de développements limités. Il arrive fréquemment, et c'est le cas dans l'exemple du néopentane, que leur emploi ne soit pas justifié, parce que l'on se trouve hors des limites de validité des développements limités ; celles-ci sont atteintes à des avancements très faibles, lorsque l'ordre au cours du temps est élevé.

CÔME (²⁹) à partir des méthodes proposées par MARTIN (⁷⁰) et par RODRIGUEZ (⁹⁸) a présenté et discuté un procédé de détermination de l'ordre initial et de l'énergie d'activation par extrapolation sur des mesures au cours du temps. Nous avons employé parfois cette méthode dans l'étude de la pyrolyse du néopentane pur, en particulier pour vérifier la détermination de l'ordre de l'initiation à partir de la formation d'éthane et pour obtenir une autre détermination de l'ordre global initial. Cette méthode a été employée avec succès dans l'étude de la pyrolyse de l'acétaldéhyde (²⁹) et de l'éthane (³⁵).

CÔME (²⁹) a également proposé des méthodes de détermination de la vitesse initiale et de l'ordre au cours du temps. Ces méthodes sont intéressantes surtout si l'ordre au cours du temps n présente des valeurs faibles, voisines de deux. Avec de fortes courbures des représentations graphiques $C = f(t)$ qui correspondent à des valeurs de n élevées, comme c'est le cas pour le néopentane, ces méthodes ne sont plus applicables, car, pour obtenir une détermination correcte de la vitesse initiale, il faut posséder des résultats expérimentaux à de très faibles avancements, ce qui n'est pas toujours réalisable.

2°) Formules empiriques.

On pourrait se demander s'il ne serait pas plus simple d'adapter une formule empirique $C = f(t)$ sur nos résultats expérimentaux et d'en déduire les grandeurs à l'instant initial. Une telle méthode peut être valable pour interpoler des résultats mais elle n'est absolument pas sûre pour extrapoler à l'instant initial des données au cours du temps. C'est le cas, par exemple, lorsqu'une courbe présente une cassure et si l'on dispose de points dans une seule partie de la courbe.

CÔME ⁽⁵³⁾ ⁽⁵⁷⁾ a montré sur l'exemple d'une régression polynomiale qu'une telle méthode pouvait conduire à des résultats erronés.

En revanche, avec BLAKEMORE et HOERL ⁽⁹⁹⁾, nous pensons qu'on peut extrapoler des résultats expérimentaux à l'aide d'un modèle fondé théoriquement si les hypothèses qui ont permis de l'établir demeurent valables. C'est précisément le cas dans l'étude de la pyrolyse auto-inhibée du néopentane, le mécanisme à l'instant initial n'étant qu'un cas particulier du mécanisme au cours du temps.

-:-:-:-:-

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) STEACIE (E.W.R.) - "Atomic and Free Radical Reactions", Reinhold Publ. Corp., New-York, 2ème édition (1954).
- (²) SEMENOV (N.N.) - "Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity", trad. par BRADLEY, Pergamon Press, London (1958-59).
- (³) GORDON (A.S.) - "A Review of the Kinetics and Mechanism of the Pyrolysis of Hydrocarbons", 5th AGARD Combustion and Propulsion Colloquium, 111 (1963).
- (⁴) NICLAUSE (M.) et MARTIN (R.) - "Aspects Chimiques et Physico-Chimiques du Cracking Homogène d'Hydrocarbures Saturés", Conférence au 36ème Congrès International de Chimie Industrielle (Bruxelles, sept. 1966) ; Ind. Chim. Belge, 32, n° spécial, vol. II, 621 (1967).
- (⁵) NICLAUSE (M.) - "Réactions Radicalaires en Chaînes ; l'Exemple de la Pyrolyse d'Alcanes Purs en Phase Gazeuse", Conférence au Symposium de Chimie Radicalaire (Orsay, sept. 1966) ; Bull. Soc. Chim. Fr., 1599 (1968).
- (⁶) PURNELL (J.H.) et QUINN (C.P.) - "The Pyrolyses of Paraffins", Photochemistry and Reaction Kinetics (éd. P.G. ASHMORE, F.S. DANTON et T.M. SUGDEN), Cambridge University Press, chap. 12, 330 (1967).
- (⁷) RICE (F.O.) et POLLY (O.L.) - J. Chem. Phys., 6, 273 (1938).
- (⁸) GOWENLOCK (B.G.) - "The Inhibition of Gaseous Free Radical Chain Reactions", Progress in Reaction Kinetics (éd. G. PORTER), Pergamon Press, London, vol. 3, p. 171 (1965).
- (⁹) ANDERSON (K.H.) et BENSON (S.W.) - J. Chem. Phys., 40, 3747 (1964).

- (¹⁰) IMAI (N.), YOSHIDA (Y.) et TOYAMA (O.) - Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 752 (1962).
- (¹¹) NICLAUSE (M.), MARTIN (R.), BARONNET (F.) et SCACCHI (G.) - Rev. Inst. Fr. Pétrole, 21, 1724 (1966).
- (¹²) CÔME (G.M.) et BARONNET (F.) - C.R. Acad. Sc., 267 C, 18 (1968).
- (¹³) BARONNET (F.), DZIERZYNSKI (M.), MARTIN (R.) et NICLAUSE (M.) - C.R. Acad. Sc., 267 C, 355 (1968).
- (¹⁴) SCACCHI (G.), BARONNET (F.), MARTIN (R.) et NICLAUSE (M.) - J. Chim. Phys., 65, 1671 (1968).
- (¹⁵) BARONNET (F.), DZIERZYNSKI (M.), MARTIN (R.) et NICLAUSE (M.) - C.R. Acad. Sc., 267 C, 937 (1968).
- (¹⁶) CÔME (G.M.), BARONNET (F.), SCACCHI (G.), MARTIN (R.) et NICLAUSE (M.) - C.R. Acad. Sc., 267 C, 1192 (1968).
- (¹⁷) BARONNET (F.), MARTIN (R.) et NICLAUSE (M.) - C.R. Acad. Sc., 268 C, 1744 (1969).
- (¹⁸) CÔME (G.M.) et BARONNET (F.) - C.R. Acad. Sc., 268 C, 1917 (1969).
- (¹⁹) BARONNET (F.) et NICLAUSE (M.) - C.R. Acad. Sc., 269 C, 513 (1969).
- (²⁰) BARONNET (F.), DZIERZYNSKI (M.), MARTIN (R.) et NICLAUSE (M.) - Communication au Symposium International "Gas Kinetics", Swansea (G.B.), 11-14 juillet 1967.
- (²¹) BARONNET (F.), DZIERZYNSKI (M.), CÔME (G.M.), MARTIN (R.) et NICLAUSE (M.) - Communication au Symposium International "Gas Kinetics", Szeged (Hongrie), 8-11 juillet 1969, p. 73.

- (²²) HALSTEAD (M.P.), KONAR (R.S.), LEATHARD (D.A.),
MARSHALL (R.M.) et PURNELL (J.H.) - Proc. Roy.
Soc., A 310, 525 (1969).
- (²³) TAYLOR (J.E.), HUTCHINGS (D.A.) et FRECH (K.J.) - J. Am.
Chem. Soc., 91, 2215 (1969).
- (²⁴) FREY (F.E.) et HEPP (J.E.) - Ind. Eng. Chem., 25, 441 (1933).
- (²⁵) PEARD (M.G.), STUBBS (F.J.) et HINSHELWOOD (C.N.) - Proc.
Roy. Soc., A 214, 330 (1952).
- (²⁶) ENGEL (J.) - Thèse d'Ingénieur-Docteur, Nancy (1955).
ENGEL (J.), COMBE (A.), LETORT (M.) et NICLAUSE (M.) -
C.R. Acad. Sc., 244, 453 (1957).
- (²⁷) TSANG (W.) - J. Chem. Phys., 44, 4283 (1966).
- (²⁸) CÔME (G.M.), DZIERZYNSKI (M.), MARTIN (R.) et
NICLAUSE (M.) - C.R. Acad. Sc., 264 C, 548 (1967)
et Rev. Inst. Fr. Pétrole, 23, 1365 (1968).
- (²⁹) CÔME (G.M.) - 1ère Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques,
Nancy (1968).
- (³⁰) TROTMAN-DICKENSON (A.F.) et STEACIE (E.W.R.) - J. Phys.
Chem., 55, 908 (1951).
TROTMAN-DICKENSON (A.F.), BIRCHARD (J.R.) et STEACIE
(E.W.R.) - J. Chem. Phys., 21, 1723 (1953).
REBBERT (R.E.) et STEACIE (E.W.R.) - J. Chem. Phys., 21,
1723 (1953).
- (³¹) KERR (J.A.) et TIMLIN (D.) - J. Chem. Soc. A, 1241 (1969).
- (³²) FRANK (D.J.) et SACKETT (W.M.) - Communication privée
(soumise pour publication à Geochimica et Cosmochi-
mica Acta).
- (³³) HUTCHINGS (D.A.), TAYLOR (J.E.) et FRECH (K.J.) - J. Phys.
Chem., 73, 3187 (1969).

- (³⁴) GOLDFINGER (P.), LETORT (M.) et NICLAUSE (M.) - Volume commémoratif VICTOR HENRI : Contribution à l'étude de la structure moléculaire, Desœr, Liège, p. 283 (1947-1948).
- (³⁵) SCACCHI (G.) - 1ère Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Nancy (1969).
- (³⁶) SCACCHI (G.), DZIERZYNSKI (M.), MARTIN (R.) et NICLAUSE (M.) - Communication au Symposium International "Gas Kinetics", Szeged (Hongrie), 8-11 juillet 1969, p. 236 et Int. J. Chem. Kinetics (sous presse).
- (³⁷) DAVIS (H.G.) et WILLIAMSON (K.D.) - Fifth World Petroleum Congress, Section IV, p. 37 (1959).
- (³⁸) TROTMAN-DICKENSON (A.F.) et MILNE (G.S.) - Tables of Bimolecular Gas Reactions, National Bureau of Standards (1967).
- (³⁹) LARGE (J.F.) - Résultats non encore publiés.
- (⁴⁰) FUSY (J.) - 1ère Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Nancy (1966).
- FUSY (J.), MARTIN (R.), DZIERZYNSKI (M.) et NICLAUSE (M.) - Bull. Soc. Chim. Fr., 3783 (1966).
- (⁴¹) COMBES (A.) - 1ère Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Nancy (1965).
- COMBES (A.), MARTIN (R.), DZIERZYNSKI (M.) et NICLAUSE (M.) - J. Chim. Phys., 64, 869 (1967).
- (⁴²) SZWARC (M.) - J. Chem. Phys., 17, 431 (1949).
- (⁴³) THOMAS (P.J.) - Nature, 194, 1025 (1962).
- (⁴⁴) RUSSELL (M.E.) et BERNSTEIN (R.B.) - J. Chem. Phys., 30, 607 (1959).
- (⁴⁵) ANDERSON (K.H.) et BENSON (S.W.) - J. Chem. Phys., 39, 1677 (1963).

- (⁴⁶) IMAI (N.), FUJII (T.) et TOYAMA (O.) - Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 410 (1965).
- (⁴⁷) MULLER (J.) - Résultats non encore publiés.
- (⁴⁸) IMAI (N.) et TOYAMA (O.) - Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1408 (1960).
- (⁴⁹) BASS (J.) - "Eléments de Calcul des Probabilités", Masson, Paris (1962).
- (⁵⁰) MONJALLON (A.) - "Introduction à la Méthode Statistique", Vuibert, Paris (1966).
- (⁵¹) LINNIK (Y.V.) - "La Méthode des Moindres Carrés", Dunod, Paris (1963).
- (⁵²) NALIMOV (V.V.) - "The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis", Pergamon Press, Paris (1964).
- (⁵³) CÔME (G.M.) - 2ème Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Nancy (1968).
- (⁵⁴) Cf. par ex. HUNTER (W.G.) - Ind. Eng. Chem. Fund., 6, 461 (1967).
- (⁵⁵) WILDE (D.J.) et BEIGHTLER (C.S.) - "Foundations of Optimization", Prentice Hall, London (1967).
- (⁵⁶) ROSENBROCK (H.H.) - Computer J., 8, 33 (1965).
- (⁵⁷) CÔME (G.M.) - C.R. Acad. Sc., 267 C, 1093 (1968).
- (⁵⁸) QUINN (C.P.) - Communication au Symposium "The Kinetics of Pyrolytic Reactions", Ottawa (Canada), 9-11 septembre 1964.
- (⁵⁹) TROTMAN-DICKENSON (A.F.) et STEACIE (E.W.R.) - J. Chem. Phys., 19, 169 (1951).
- (⁶⁰) DOMINEY (D.A.) et DANBY (C.J.) - J. Chem. Soc., 4656 (1962).

- (⁶¹) CVETANOVIC (R.J.) et IRWIN (R.S.) - J. Chem. Phys., 46, 1694 (1967).
- (⁶²) MIYOSHI (M.) et BRINTON (R.K.) - J. Chem. Phys., 36, 3019 (1962).
- (⁶³) LEATHARD (D.A.) et PURNELL (J.H.) - Proc. Roy. Soc., A 305, 517 (1968).
- (⁶⁴) KONAR (R.S.), PURNELL (J.H.) et QUINN (C.P.) - Trans. Faraday Soc., 64, 1319 (1968).
- (⁶⁵) SERES (L.), MARTA (F.) et KISS (A.) - Communication au Symposium International "Gas Kinetics", Szeged (Hongrie), 8-11 juillet 1969, p. 88 et Ber. Phys. Chem., 73, 571 (1969).
- (⁶⁶) RONDEAU (J.A.) et BARONNET (F.) - Résultats non encore publiés.
- (⁶⁷) LEATHARD (D.A.) - Communication au Symposium International "Gas Kinetics", Szeged (Hongrie), 8-11 juillet 1969, p. 263.
- (⁶⁸) LARGE (J.F.) - Thèse de Doctorat en Chimie-Physique (3ème cycle), Nancy (1968).
- (⁶⁹) VOEVODSKY (V.V.) - Trans. Faraday Soc., 55, 65 (1959).
- (⁷⁰) MARTIN (R.) - 1ère Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Nancy (1962).
- MARTIN (R.), NICLAUSE (M.) et DZIERZYNSKI (M.) - C.R. Acad. Sc., 254, 1786 (1962).
- MARTIN (R.), DZIERZYNSKI (M.) et NICLAUSE (M.) - J. Chim. Phys., 61, 286 et 790 (1964).
- MARTIN (R.) et NICLAUSE (M.) - J. Chim. Phys., 61, 802 (1964).
- (⁷¹) Cf. par ex. IVANOVA (R.V.), PROTASOVA (Y.S.), et STEPUKHOVICH (A.D.) - Neftekhimija, 5, 33 (1965).
- SINITSYNA (R.V.) et STEPUKHOVICH (A.D.) - Neftekhimija, 6,

577 et 715 (1966).

- (⁷²) BLACKMORE (D.R.) et HINSHELWOOD (C.N.) - Proc. Roy. Soc., A 268, 21 (1962).
FREEMAN (G.R.), DANBY (C.J.) et HINSHELWOOD (C.N.) - Proc. Roy. Soc., A 245, 28 (1958).
ARCHER (G.) et HINSHELWOOD (C.N.) - Proc. Roy. Soc., A 261, 293 (1961).
- (⁷³) REE (T.), YANG (K.) et EYRING (H.) - Trans. Faraday Soc., 58, 2375 (1962).
- (⁷⁴) MARTENS (G.) - J. Chim. Phys., 62, 227 (1965).
- (⁷⁵) MARTA (F.) - Magyar Tud. Akad. Kémiai Oszt. Közl., 25, 9 (1966).
- (⁷⁶) NICLAUSE (M.), MARTIN (R.), COMBES (A.), FUSY (J.) et DZIERZYNSKI (M.) - Communication n° 244 (Section n° 20) au 36ème Congrès International de Chimie Industrielle, Bruxelles (Belgique), septembre 1966 ; Ind. Chim. Belge, 32, n° spécial, vol. II, 674 (1967).
- (⁷⁷) DZIERZYNSKI (M.) - 1ère Thèse de Doctorat d'Université, Nancy (1970).
- (⁷⁸) BENNETT (W.R.) - Rev. Scient. Inst., 28, 1092 (1957).
COCKETT (A.H.) - Nature, 175, 768 (1955).
- (⁷⁹) KAISER (R.) - "Gas Phase Chromatography", 1ère édition, Butterworths, London, 1, 84 (1963).
- (⁸⁰) DZIERZYNSKI (M.) - Résultats non encore publiés.
- (⁸¹) SAGERT (N.H.) et LAIDLER (K.J.) - Canad. J. Chem., 41, 838 (1963).
- (⁸²) PURNELL (J.H.) et QUINN (C.P.) - Proc. Roy. Soc., A 270, 267 (1962).
- (⁸³) LAIDLER (K.J.) et WOJCIECHOWSKI (B.W.) - Proc. Roy. Soc., A 259, 257 (1960).

- (⁸⁴) AMANO (A.) et UCHIYAMA (M.) - J. Phys. Chem., 68, 1133 (1964).
- (⁸⁵) SAKAKIBARA (Y.) - Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1262 et 1268 (1964).
- (⁸⁶) CHAPPELL (G.A.) et SHAW (H.) - J. Phys. Chem., 72, 4672 (1968).
- (⁸⁷) KALLEND (A.S.), PURNELL (J.H.) et SHURLOCK (B.C.) - Proc. Roy. Soc., A 300, 120 (1967).
- (⁸⁸) SIMON (M.) et BACK (M.H.) - Communication au Symposium International "Gas Kinetics", Szeged (Hongrie), 8-11 juillet.1969, p. 205.
- (⁸⁹) NICLAUSE (M.), MARTIN (R.), BARONNET (F.), LARGE (J.F.) et SCACCHI (G.) - Communication au 87ème Congrès de l'A.F.A.S., Nancy, 1-8 juillet 1968.
- (⁹⁰) HALSTEAD (M.P.) et QUINN (C.P.) - Trans. Faraday Soc., 64, 103 (1968).
- (⁹¹) MELLOOTTEE (H.), TARDIEU de MALEISSYE (J.) et DELBOURGO (R.) - Bull. Soc. Chim. Fr., 448 (1969).
- (⁹²) SZWARC (M.) - J. Chem. Phys., 17, 292 (1949).
- (⁹³) TANIEWSKI (M.) - Proc. Roy. Soc., 265 A, 519 (1961).
- (⁹⁴) SCHÜGERL (K.) et HAPPEL (J.) - I. and E.C. (Proc. Des. and Dev.), 8, 419 (1969).
- (⁹⁵) LETORT (M.) - 1ère Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Paris (1937).
LETORT (M.) - J. Chim. Phys., 34, 265 et 355 (1937).
- (⁹⁶) BROCHE (A.) et GIBERT (R.) - Bull. Soc. Chim. Fr., 131 (1955).

- (⁹⁷) CHEVILLON (M.) et MAHIEUX (F.) - Bull. Soc. Chim. Fr.,
1666 (1963).
- (⁹⁸) RODRIGUEZ (F.) - Chem. Eng., 70, 159 (1963).
- (⁹⁹) BLAKEMORE (J.W.) et HOERL (A.E.) - Chem. Eng. Progr.,
Symp. Ser., 59 (42), 14 (1963).

-:-:-:-:-:-:-:-

F I G U R E S

de la

PREMIÈRE THESE

présentée par

François BARONNET

-:-:-:-:-

LA PYROLYSE DU NEOPENTANE

SON INHIBITION ET SON AUTO-INHIBITION

-:-:-:-:-

Figure 1

Pyrolyse du néopentane sans additif

Formation des produits primaires principaux

$T = 495^{\circ}\text{C}$

$P_o = 100 \text{ mm Hg}$

$\begin{matrix} \circ & \text{CH}_4 \\ \Delta & \text{i C}_4\text{H}_8 \end{matrix} \left\{ \begin{array}{l} \text{Réacteur de Pyrex, vide (s/v} \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}\text{), non traité} \end{array} \right.$

$\begin{matrix} \bullet & \text{CH}_4 \\ \blacktriangle & \text{i C}_4\text{H}_8 \end{matrix} \left\{ \begin{array}{l} \text{Réacteur de Pyrex, garni (s/v} \simeq 11 \text{ cm}^{-1}\text{), traité à PbO} \end{array} \right.$

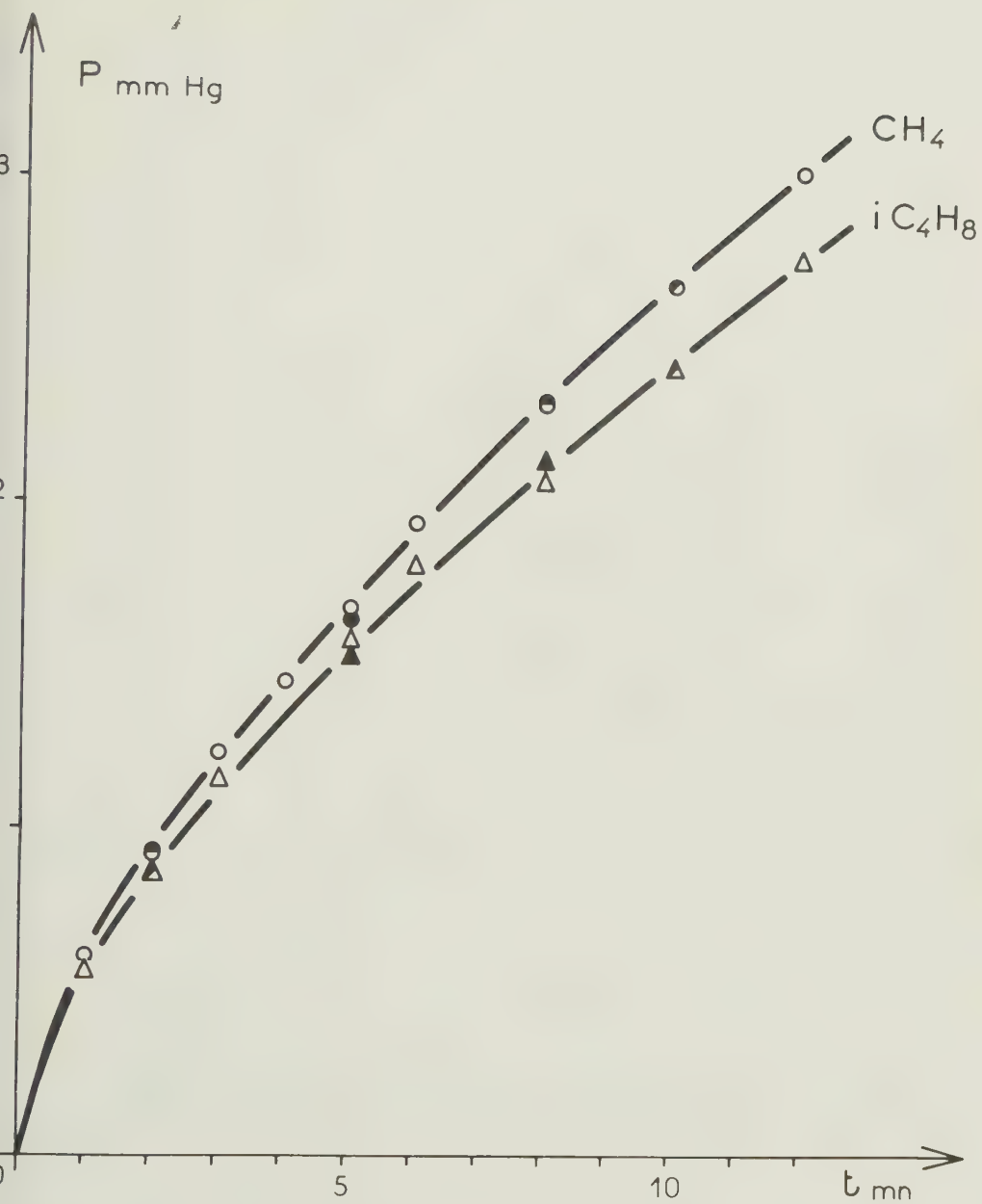
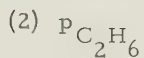
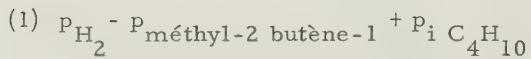


Figure 2

Pyrolyse du néopentane sans additif

Formation des produits primaires mineurs



$T = 495^\circ C$. $P_o = 100 \text{ mm Hg}$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

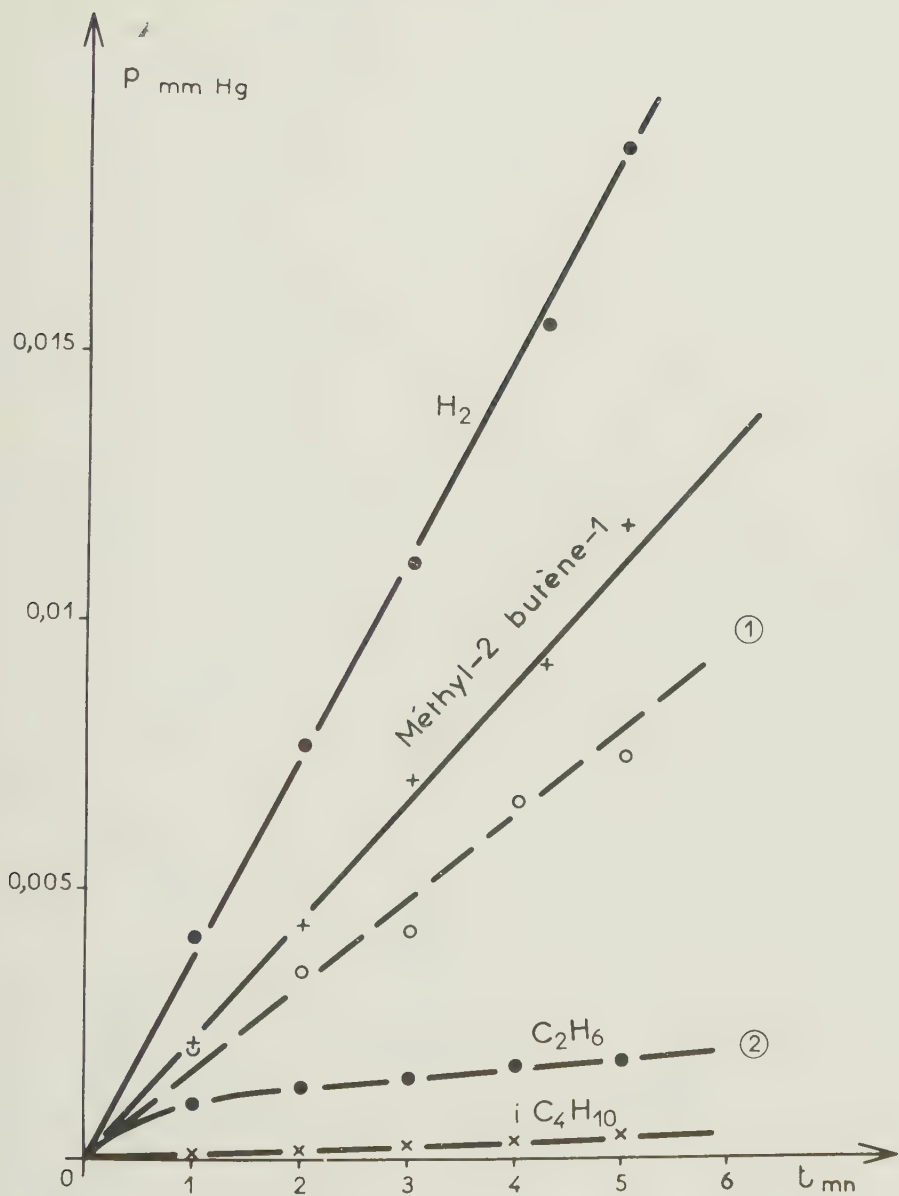


Figure 3

Pyrolyse du néopentane sans additif

Formation de l'éthylène et du propène

$T = 495^{\circ}\text{C}$

$P_o = 100 \text{ mm Hg}$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

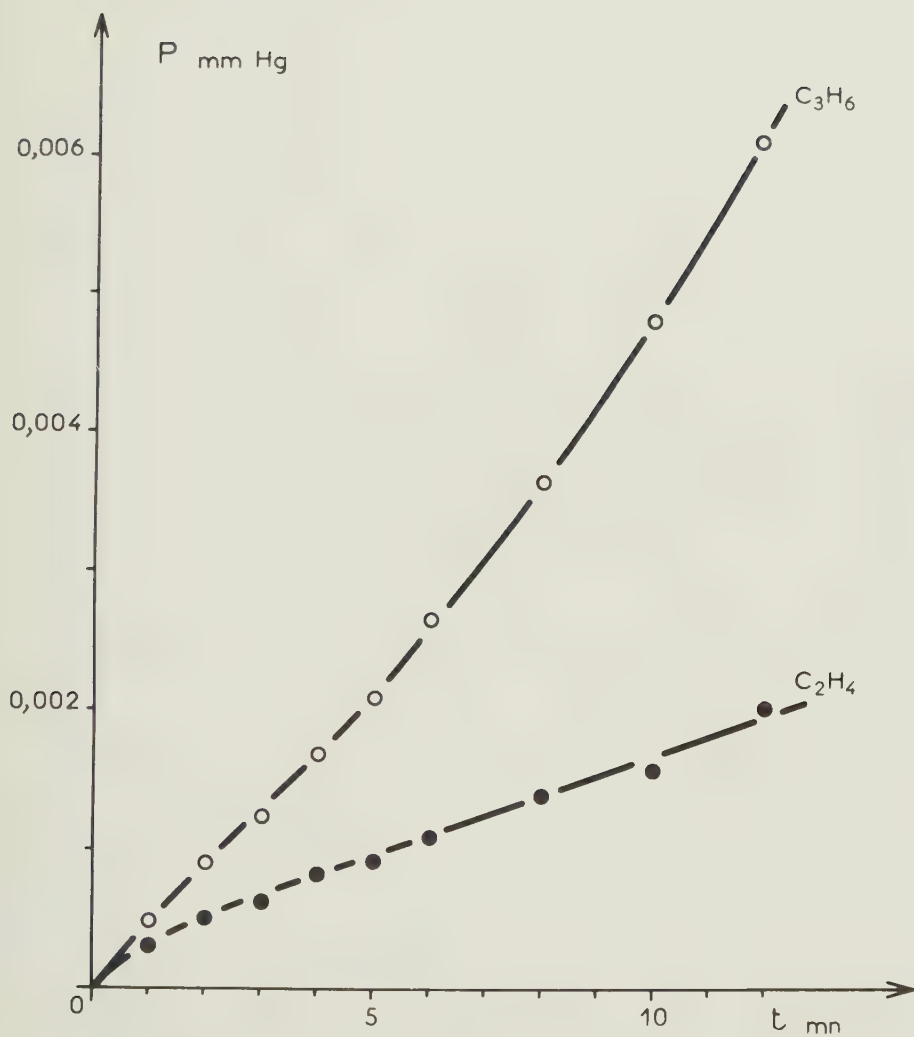


Figure 4

Pyrolyse du néopentane sans additif

Formation du méthyl-2 butène-2 et de l'isoprène

$T = 495^{\circ}\text{C}$

$P_o = 100 \text{ mm Hg}$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

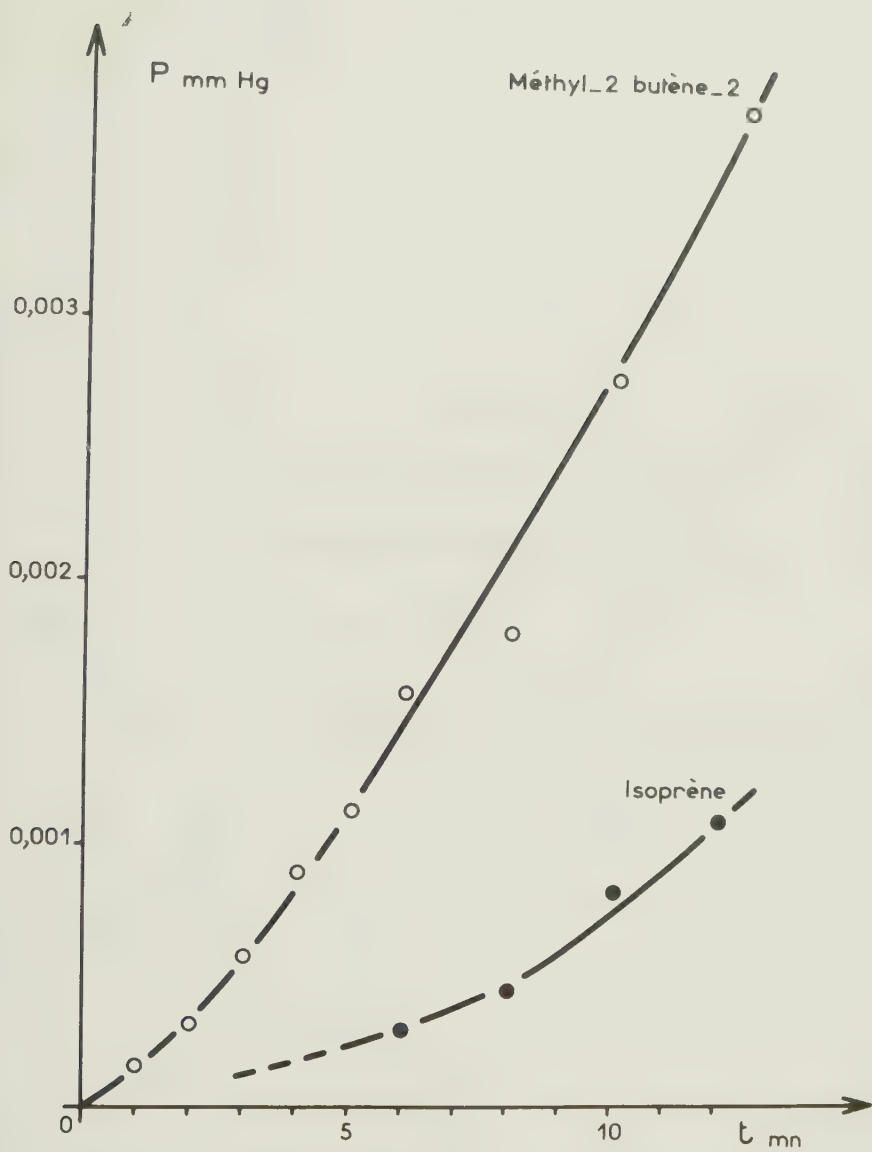


Figure 5

Pyrolyse du néopentane sans additif

Formation du diméthyl-2,5 hexadiène-1,5

$T = 480^{\circ}\text{C}$

$P_o = 100 \text{ mm Hg}$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

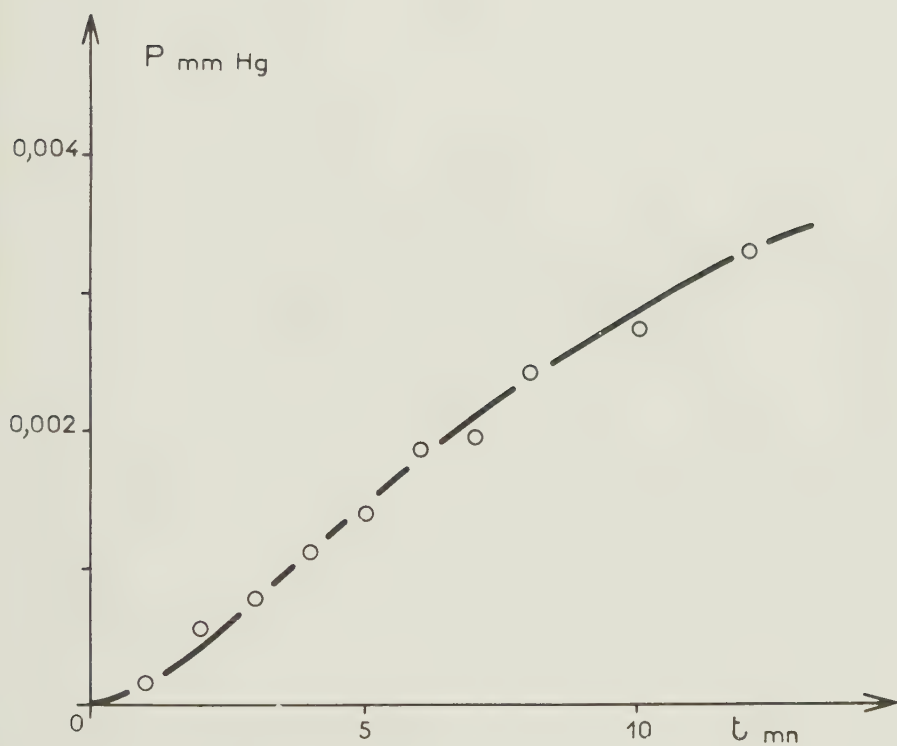


Figure 6

Pyrolyse du néopentane sans additif

Ordre du processus d'initiation

$T = 480^{\circ}\text{C}$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

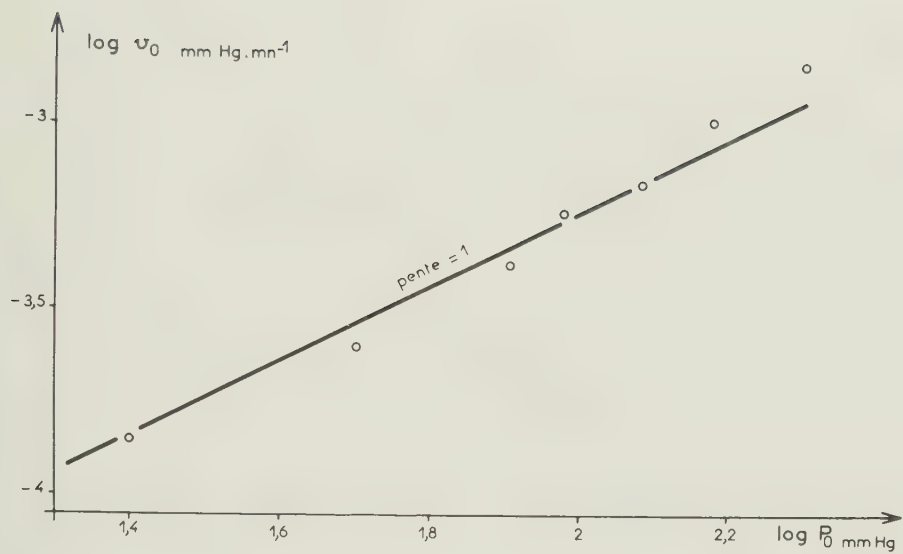


Figure 7

Pyrolyse du néopentane sans additif

Energie d'activation du processus d'initiation

(a) présent travail :

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

$$P_o = 100 \text{ mm Hg}$$

$$E_1 \simeq 82 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

(b) d'après PURNELL et coll. (²²) : $E_1 \simeq 85,8 \text{ kcal.mole}^{-1}$

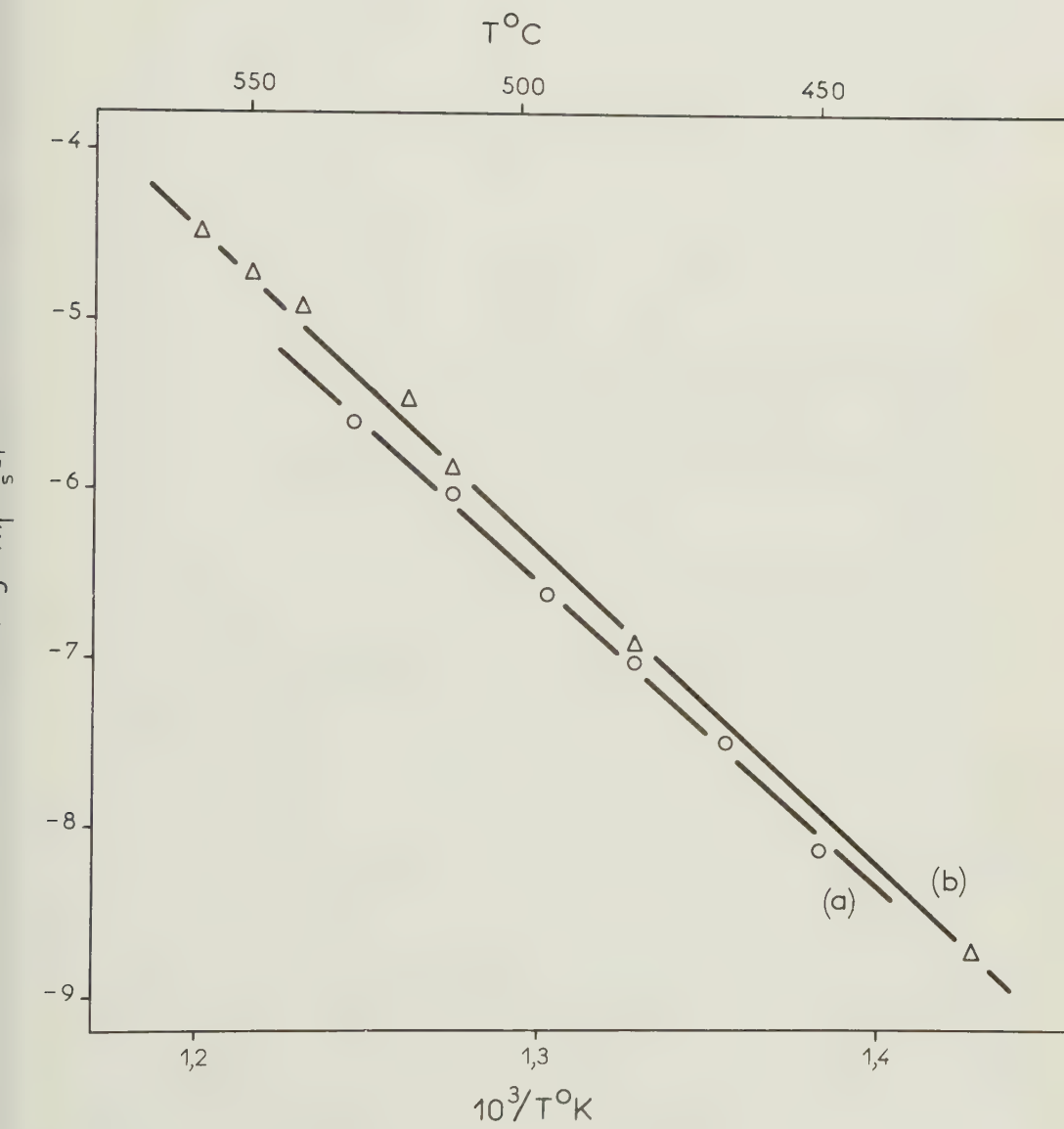


Figure 8

Pyrolyse du néopentane sans additif

Variation de l'ordre global avec la pression

T = 480 et 512°C

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

- 25 mm Hg néo C_5H_{12} + 95 mm Hg N_2 512°C

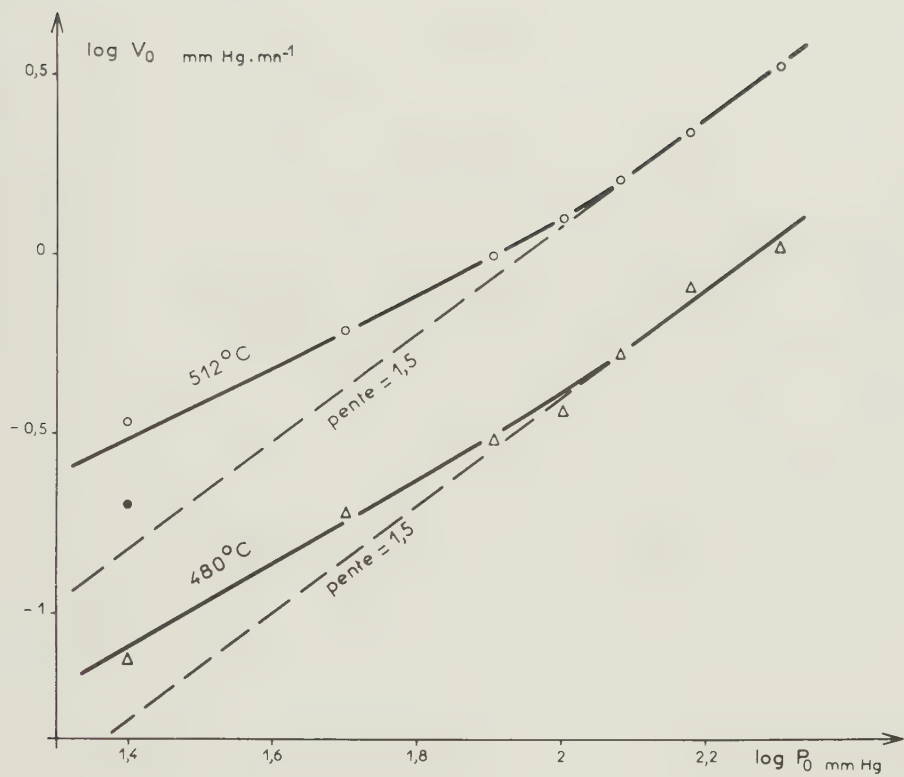


Figure 9

Pyrolyse du néopentane sans additif

Influence de la pression initiale de néopentane
sur la constante de vitesse k_{β} .

$T = 512^{\circ}\text{C}$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

- après addition d'azote (95 mm Hg)

8

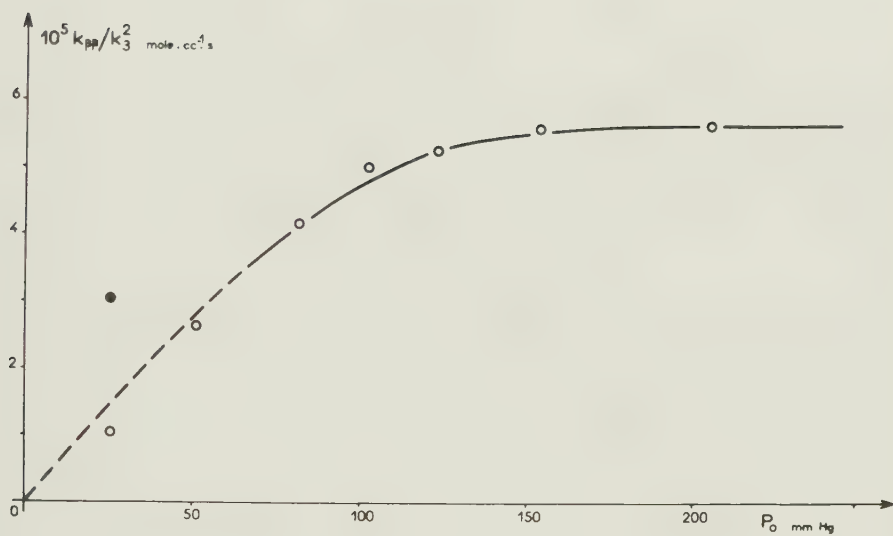


Figure 10

Pyrolyse du néopentane sans additif

Influence de la température sur la vitesse
initiale de formation du méthane

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

Domaine des pressions initiales P_o : vers 100 mm Hg

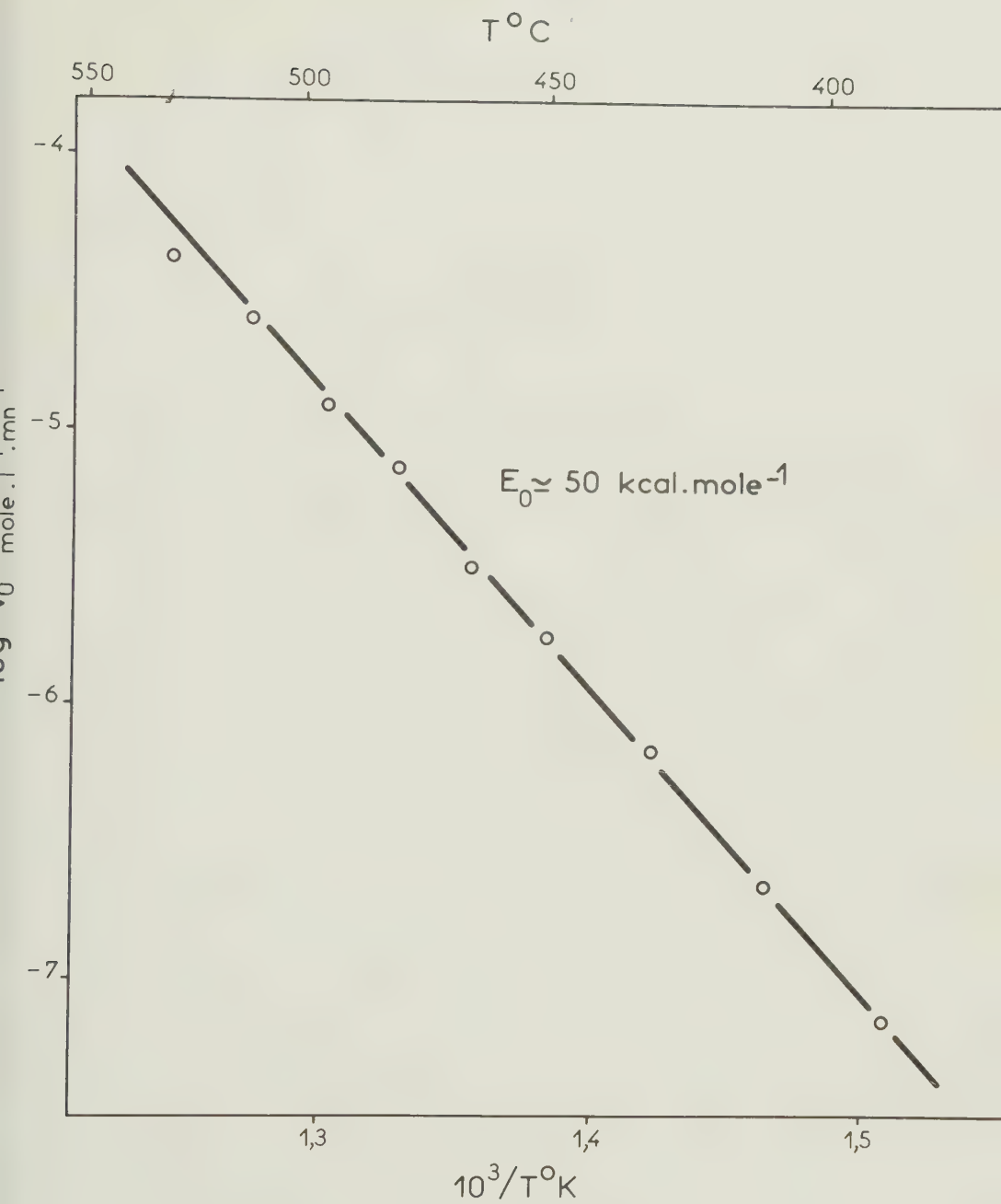


Figure 11

Pyrolyse du néopentane sans additif

Influence de la température T

sur la vitesse globale initiale de décomposition du néopentane

$$\left[- \frac{d(\text{néo } C_5H_{12})}{dt} \right]_o = \left[2 k_1 + k_o (\text{néo } C_5H_{12})_o^{1/2} \right] (\text{néo } C_5H_{12})_o \quad (D)$$

Courbe calculée à partir des valeurs suivantes :

$$k_1 = 10^{16,8} \cdot \exp \left(\frac{-82000}{RT} \right) \quad s^{-1} \quad (A)$$

$$k_o = 10^{13} \cdot \exp \left(\frac{-50000}{RT} \right) \quad \text{mole}^{-1/2} \cdot \text{cc}^{1/2} \cdot s^{-1} \quad (B)$$

$$(\text{néo } C_5H_{12})_o = 10^{-6} \text{ mole} \cdot \text{cc}^{-1}$$

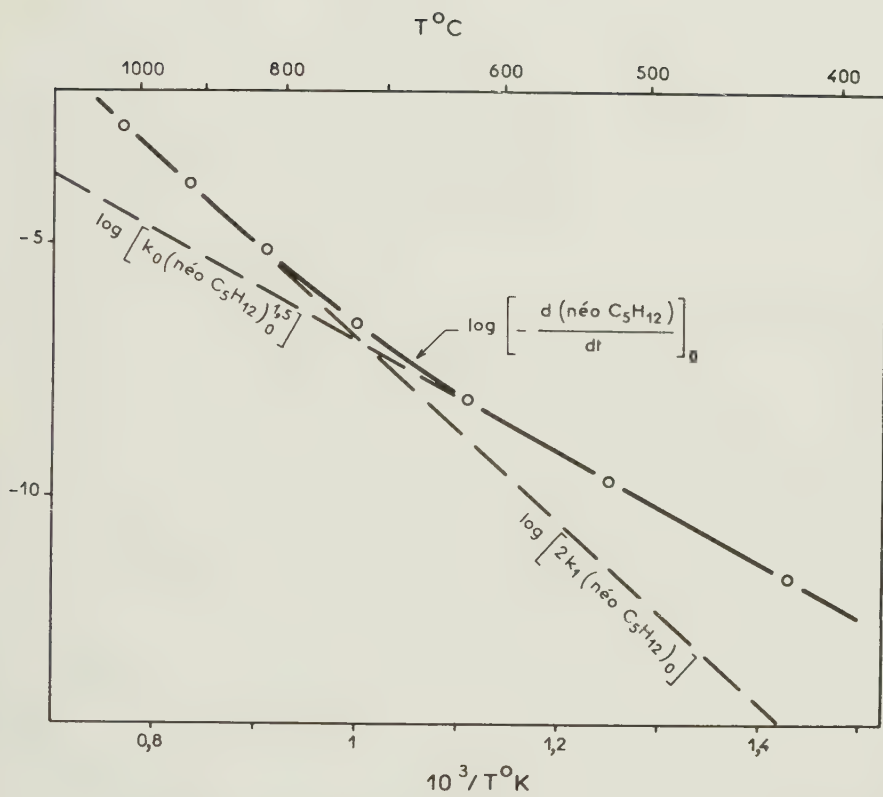


Figure 12

Allures des variations de $\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}}$ avec $(YH)_o$

$$\text{pour : } \left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{YY}} \right)^{1/2} k_5 (\mu H)_o < k_3 (\mu H)_o \ll k_2 \quad [A, a]$$

Les courbes tracées ont été calculées en admettant (à titre d'exemple)
les relations :

$$k_{\beta Y} = 2 k_{\beta\beta} = 2 k_{YY} ; k_{4\mu} = k_{4\beta} ; k_5 = \frac{k_3}{10} ;$$

$$k_2 = 10^3 k_3 (\mu H)_o ; \frac{k'_1}{k_1} = \alpha \cdot \frac{k_{4\beta}}{k_3}, \text{ avec :}$$

α	:	0	:	0,5	:	2	:	8	:	18*	:	50	:	100
courbe	:	0	:	1	:	2	:	3	:	4*	:	5	:	6

* pour $\alpha = 18$ (courbe 4), on a : $\left(1 + \frac{1}{2} \frac{k'_1}{k_1} \frac{k_3}{k_{4\beta}} \right) \left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{YY}} \right)^{1/2} k_5 = k_3$

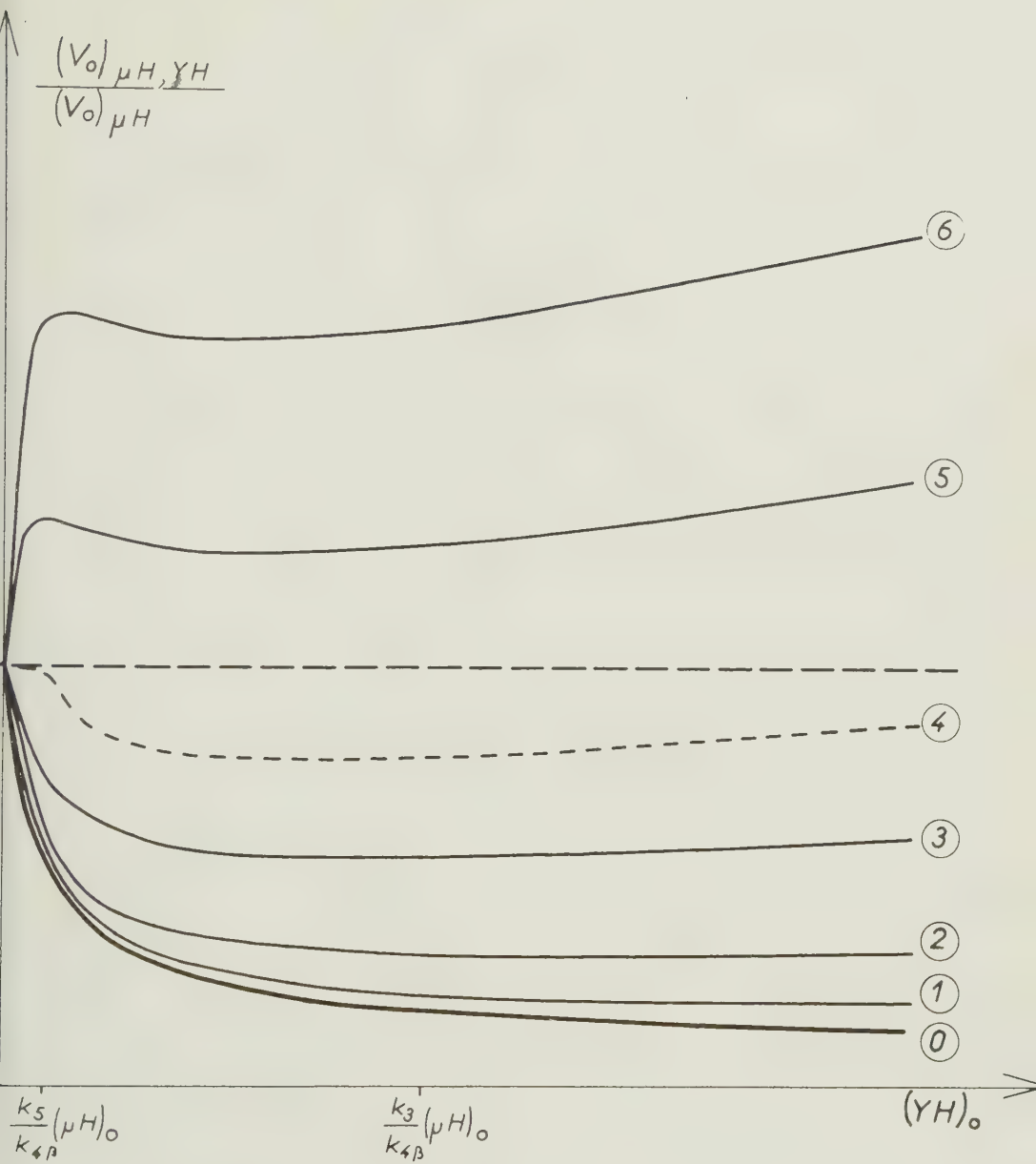


Figure 13

Allures des variations de $\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}}$ avec $(YH)_o$

$$\text{pour : } \begin{cases} k_3 (\mu H)_o \ll k_2 & [A] \\ k_3 < \left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{YY}} \right)^{1/2} k_5 & [b] \end{cases}$$

1er exemple : $k_3 (\mu H)_o < \left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{YY}} \right)^{1/2} k_5 (\mu H)_o \ll k_2 \quad [A, b]_1$

Les courbes tracées ont été calculées en admettant (à titre d'exemple)
les relations :

$$k_{\beta Y} = 2 k_{\beta\beta} = 2 k_{YY} \quad ; \quad k_{4\mu} = k_{4\beta} \quad ; \quad k_5 = 10 k_3 \quad ;$$

$$k_2 = 10^3 k_3 (\mu H)_o \quad ; \quad \frac{k'_1}{k_1} = \alpha \cdot \frac{k_{4\beta}}{k_3}, \text{ avec :}$$

α	:	0	:	0,1	:	0,3
courbe	:	0	:	1	:	2

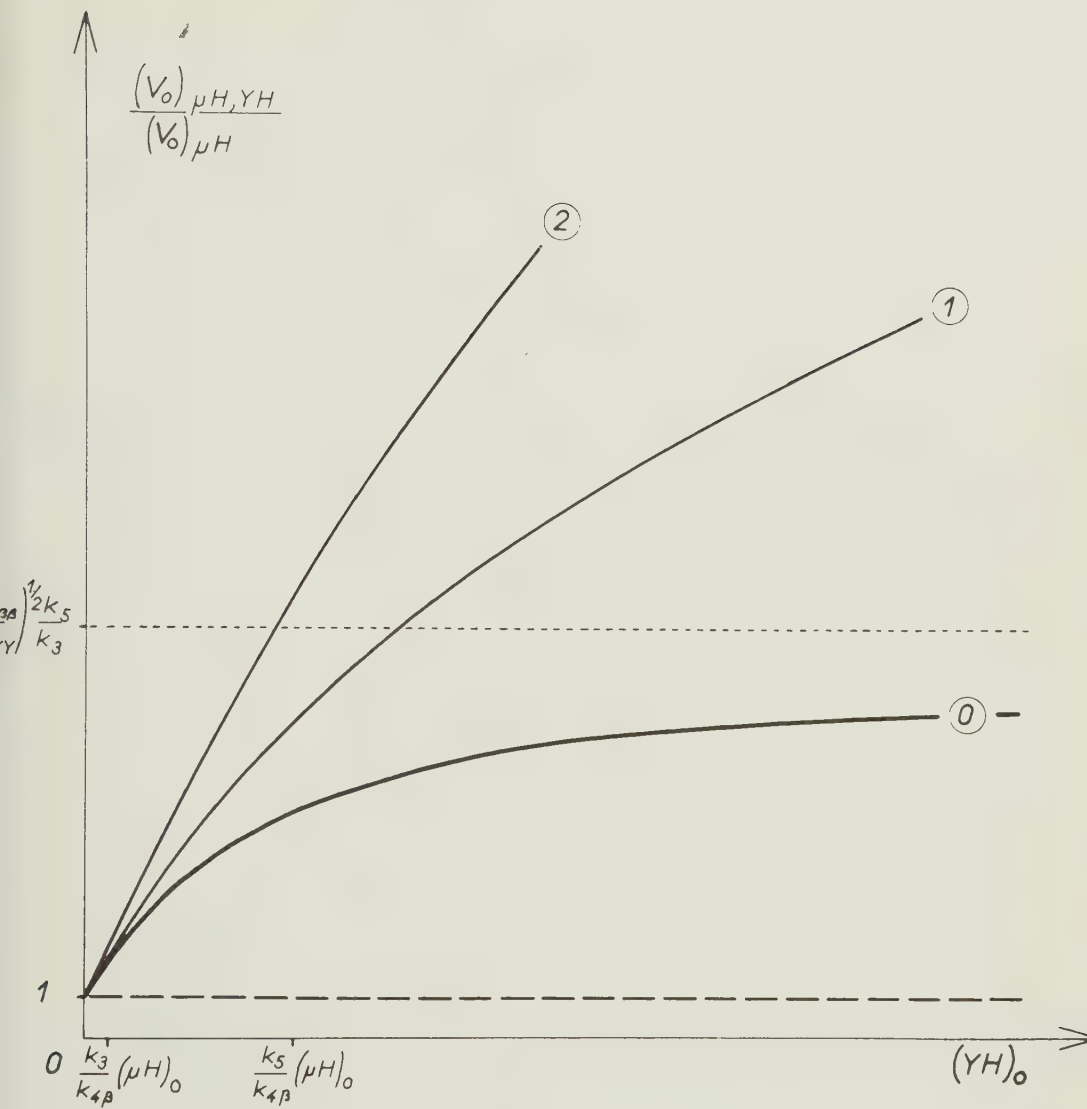


Figure 14

Allures des variations de $\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}}$ avec $(YH)_o$

$$\text{pour : } \begin{cases} k_3 (\mu H)_o \ll k_2 & [A] \\ k_3 < \left(\frac{k_{\beta\beta}}{k_{YY}} \right)^{1/2} k_5 & [b] \end{cases}$$

$$\text{2ème exemple : } k_3 (\mu H)_o \ll k_2 \ll \frac{k_{\beta\beta}^{1/2}}{k_{YY}} k_5 (\mu H)_o \quad [A, b]_2$$

Les courbes tracées ont été calculées en admettant (à titre d'exemple)
les relations :

$$k_{\beta\mu} = k_{\mu Y} = 2 k_{\beta\beta} = 2 k_{\mu\mu} = 2 k_{YY} ; \quad k_{4\mu} = k_{4\beta} ; \quad k_5 = 10^4 k_3 ;$$

$$k_2 = 10^2 k_3 (\mu H)_o ; \quad \frac{k'_1}{k_1} = \alpha \cdot \frac{k_{4\beta}}{k_3}, \text{ avec :}$$

α	0	0,002	0,01
courbe	0	1	2

8

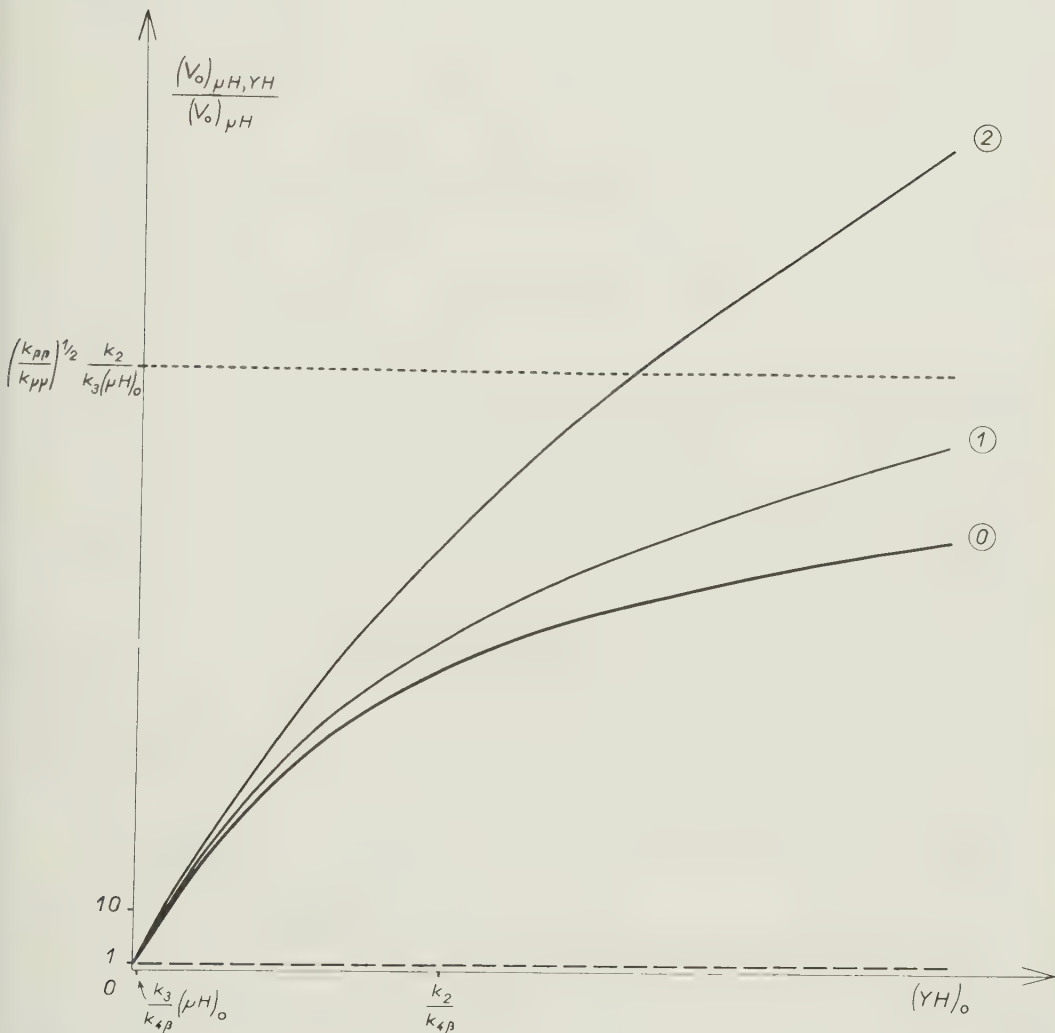


Figure 15

Allures des variations de $\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}}$ avec $(YH)_o$

$$\text{pour : } k_2 \ll k_3 (\mu H)_o \quad [B]$$

Les courbes tracées ont été calculées en admettant (à titre d'exemple)
les relations :

$$k_{\mu Y} = 2 k_{\mu\mu} = 2 k_{YY} \quad ; \quad \frac{k'_1}{k_1} = \gamma \cdot \frac{k_{4\mu}}{k_5}, \text{ avec :}$$

γ	⋮	0	⋮	1	⋮	2	⋮	5	⋮	10	⋮	15
courbe	⋮	0	⋮	1	⋮	2	⋮	3	⋮	4	⋮	5

$$\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}}$$

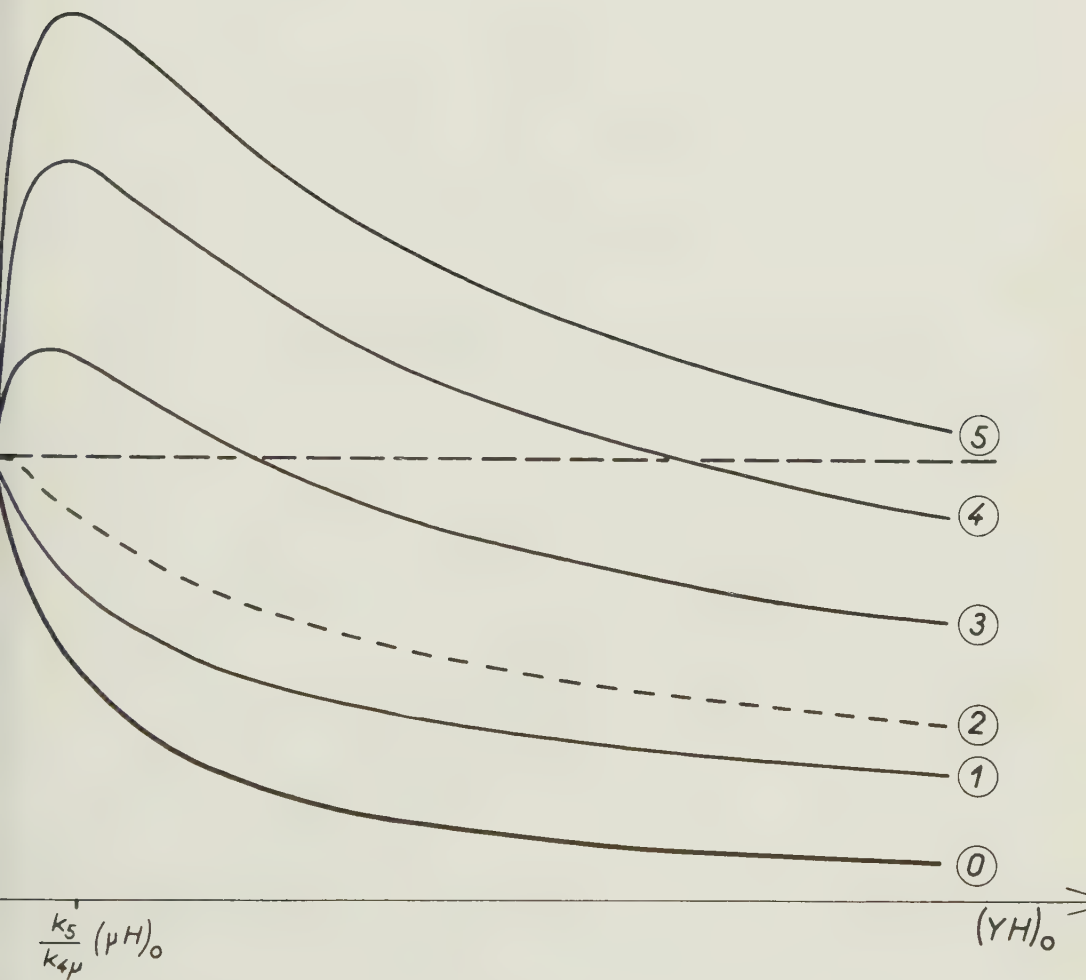
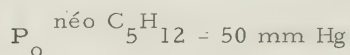


Figure 16

Pyrolyse du néopentane en présence de propène

Courbes A : référence sans propène



Courbes B : inhibition par une quantité équimolaire de propène



—— résultats analytiques bruts

----- formation de méthane ou d'isobutène provenant du néopentane

$T = 512^\circ C$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

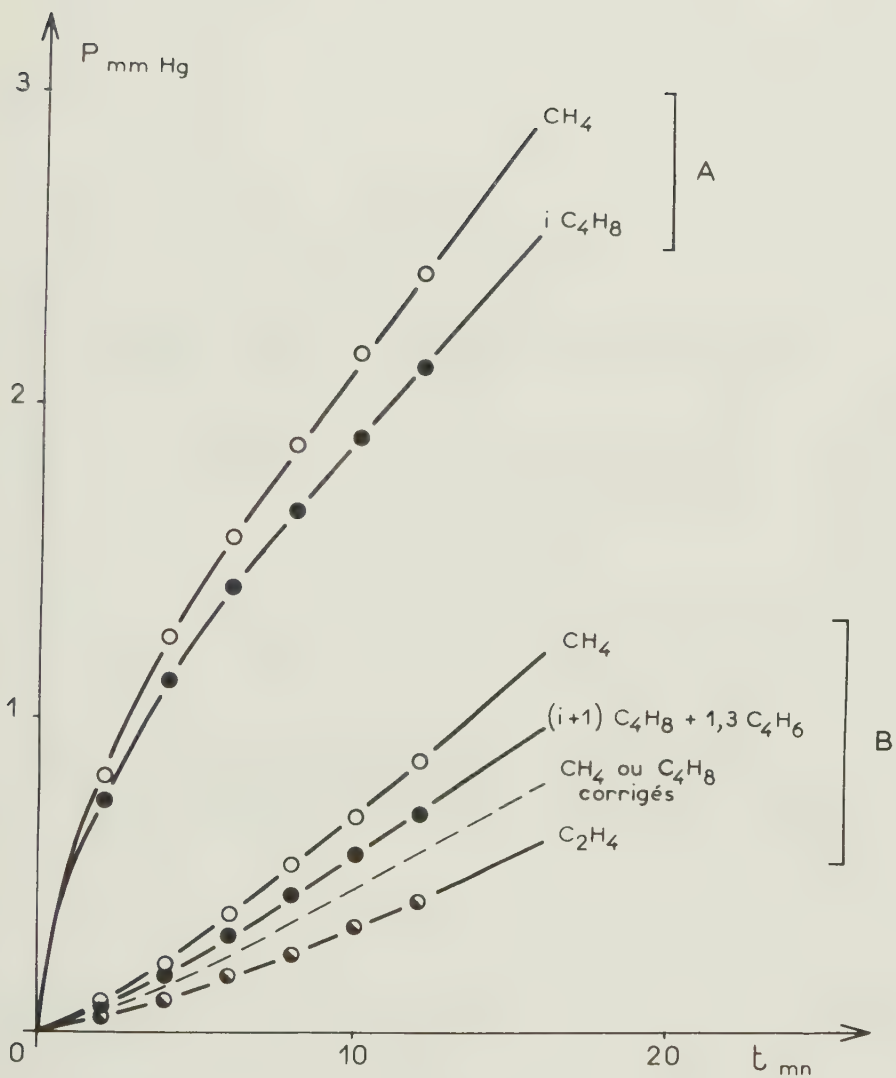


Figure 17

Pyrolyse du néopentane en présence de propène

Variations du rapport $\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}}$ des vitesses initiales

de formation de méthane avec x = $\frac{(C_3H_6)_o}{(néo\ C_5H_{12})_o}$

Influence de la température

$P_o^{néo\ C_5H_{12}} = 100\text{ mm Hg}$

T = 495°C courbe (1) ; T = 465°C courbe (2)

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9\text{ cm}^{-1}$), non traité

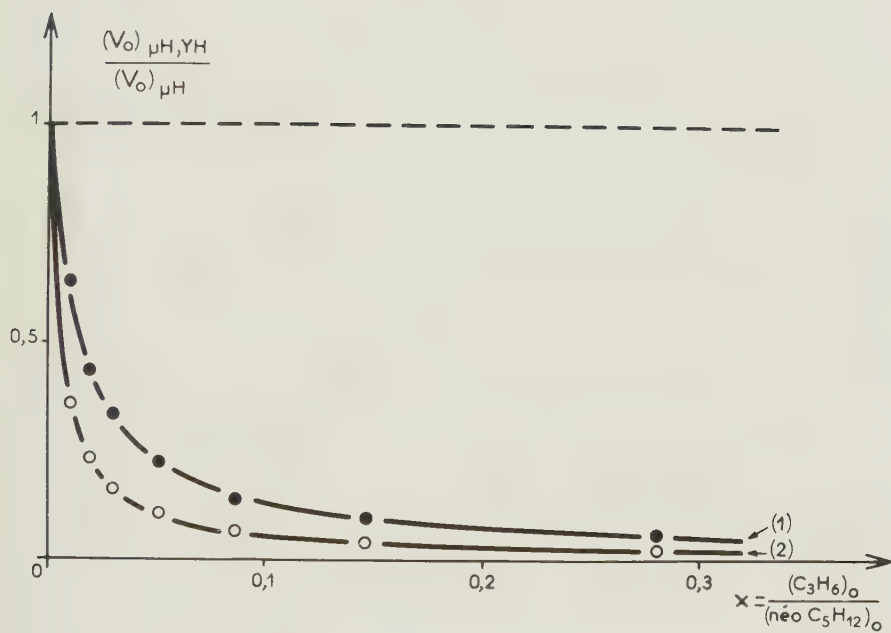


Figure 18

Pyrolyse du néopentane en présence de propène

Variations du rapport $\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}}$ des vitesses initiales

de formation de méthane avec x = $\frac{(C_3H_6)_o}{(néo\ C_5H_{12})_o}$

Influence de la pression

$$T = 495^{\circ}C$$

$P_o^{néo\ C_5H_{12}} = 100\text{ mm Hg}$ courbe (1)

$P_o^{néo\ C_5H_{12}} = 200\text{ mm Hg}$ courbe (2)

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9\text{ cm}^{-1}$), non traité

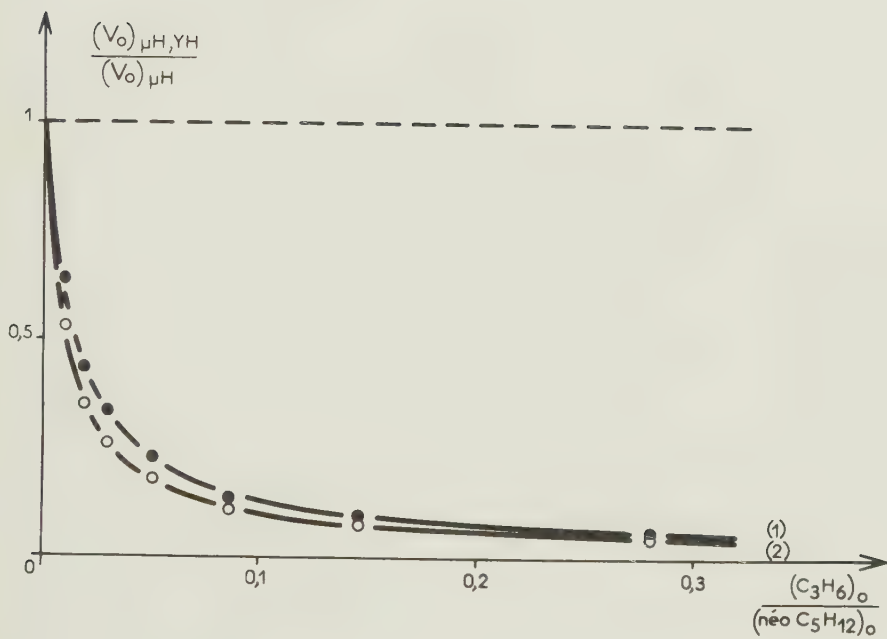


Figure 19

Pyrolyse du néopentane en présence de propène

Formation de l'hydrogène

$$T = 512^{\circ}\text{C} \quad P_o^{\text{néo } \text{C}_5\text{H}_{12}} = 80 \text{ mm Hg}$$

(1) - hydrogène issu du transfert : néo C_5H_{12} pur

$$(2) - \text{hydrogène global : mélange } x = \frac{(\text{C}_3\text{H}_6)_o}{(\text{néo } \text{C}_5\text{H}_{12})_o} = 0,17$$

(3) - hydrogène global : néo C_5H_{12} pur

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

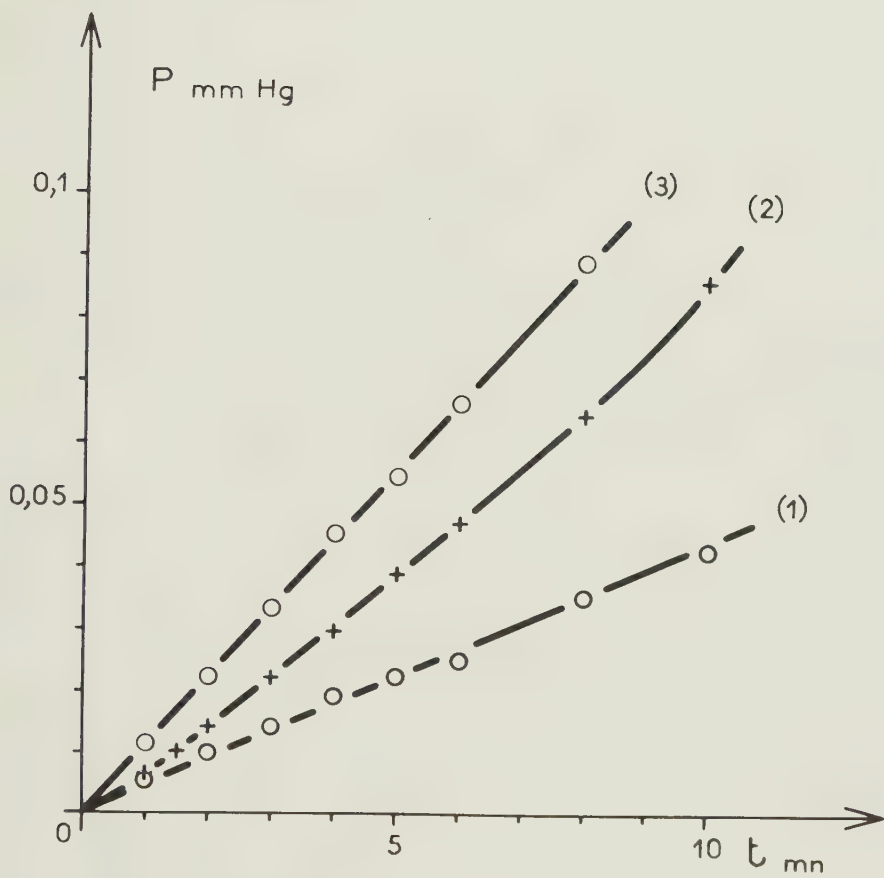


Figure 20

Pyrolyse du néopentane en présence de propène

Formation de l'éthane

$$T = 495^{\circ}\text{C} \quad P_o^{\text{néo } \text{C}_5\text{H}_{12}} = 100 \text{ mm Hg}$$

(1) - néo C_5H_{12} pur (référence)

$$(2) - \text{mélange } x = \frac{(\text{C}_3\text{H}_6)_o}{(\text{néo } \text{C}_5\text{H}_{12})_o} = 0,051$$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

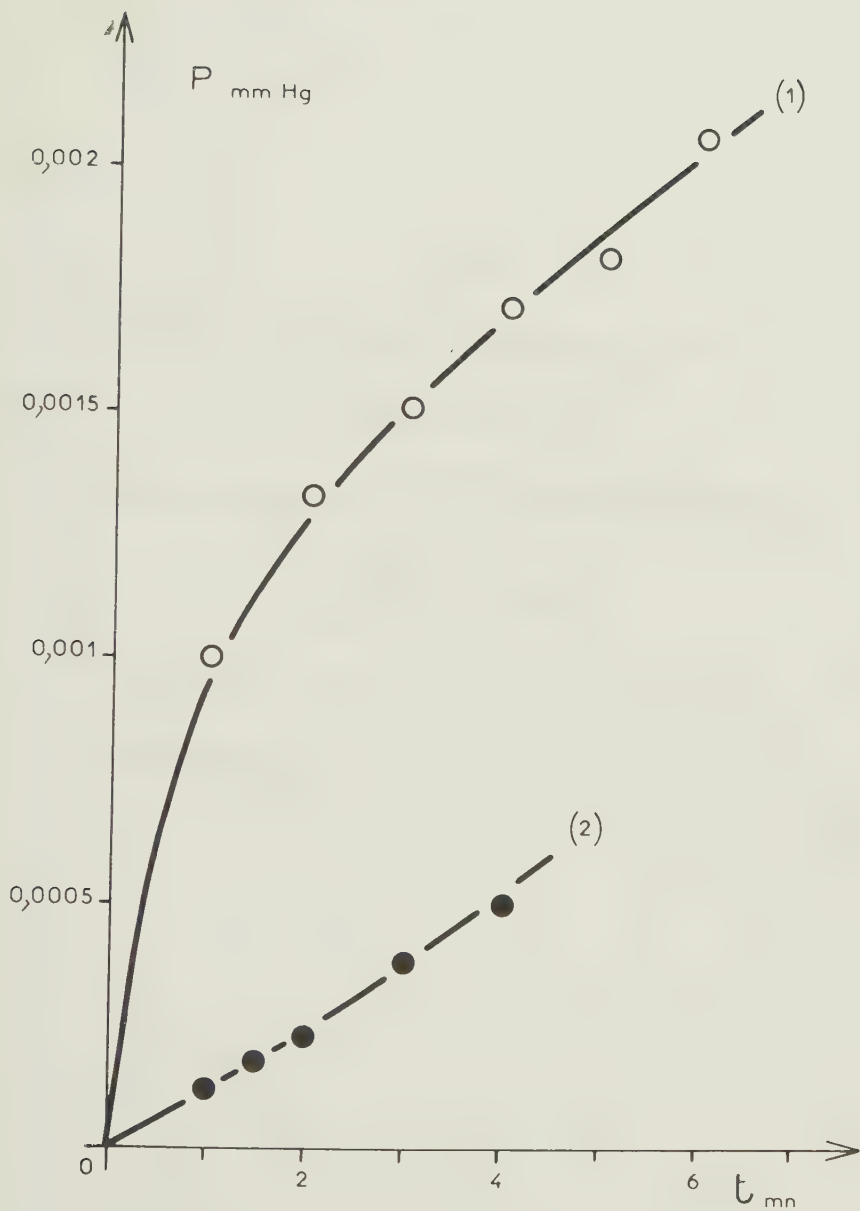


Figure 21

Pyrolyse du néopentane en présence de propène

Formation de l'éthane

Variations du rapport $\frac{(v_o)_{\mu H, YH}}{(v_o)_{\mu H}}$ des vitesses initiales

$$\text{avec } x = \frac{(C_3H_6)_o}{(n\acute{e}o\ C_5H_{12})_o}$$

$$T = 495^\circ C \quad P_o^{n\acute{e}o\ C_5H_{12}} = 100 \text{ mm Hg}$$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

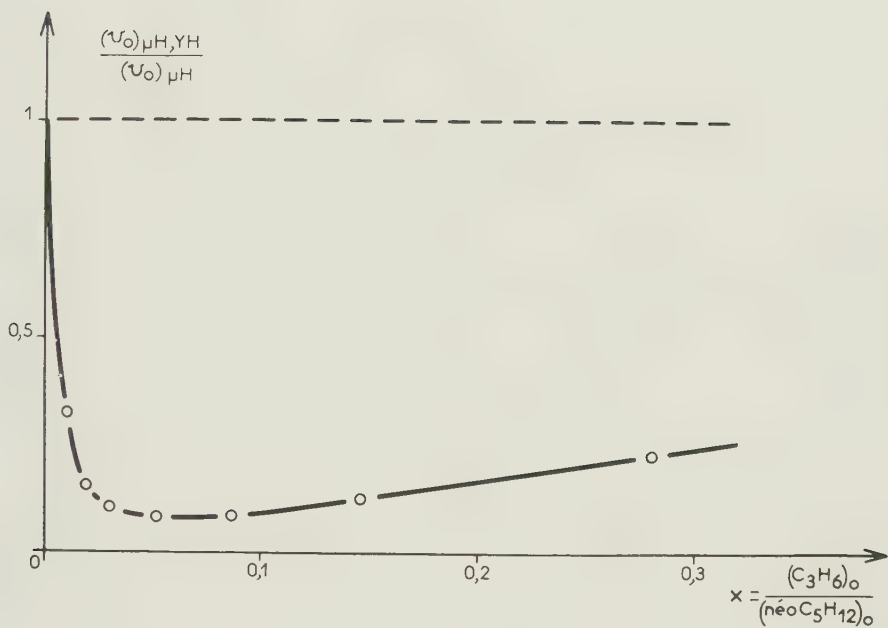


Figure 22

Pyrolyse du néopentane en présence de propène

Formation du diallyle

$$T = 512^{\circ}\text{C} \quad P_o^{\text{néo C}_5\text{H}_{12}} = 50 \text{ mm Hg}$$

$$\text{mélange } x = \frac{(\text{C}_3\text{H}_6)_o}{(\text{néo C}_5\text{H}_{12})_o} = 0,17$$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

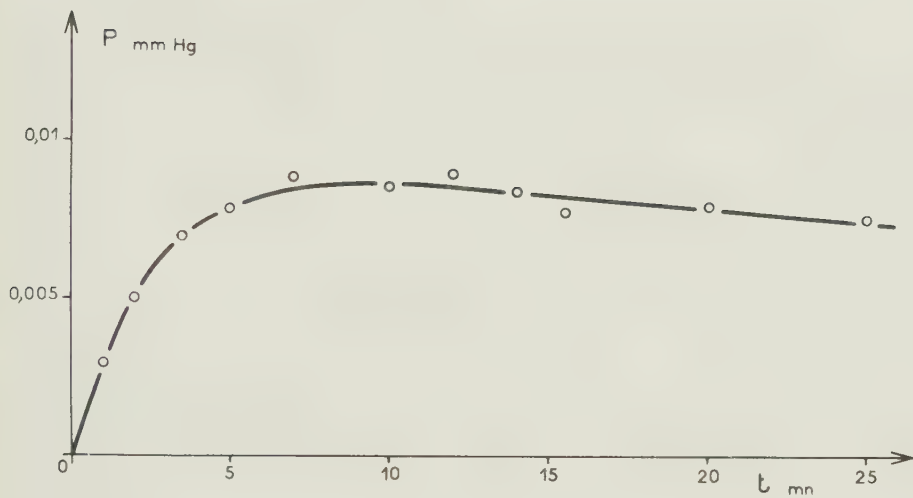


Figure 23

Pyrolyse du néopentane en présence de propène

Consommation de propène

$$T = 512^{\circ}\text{C} \quad P_o^{\text{néo } \text{C}_5\text{H}_{12}} = 50 \text{ mm Hg.}$$

$$\text{mélange } x = \frac{(\text{C}_3\text{H}_6)_o}{(\text{néo } \text{C}_5\text{H}_{12})_o} = 0,37$$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

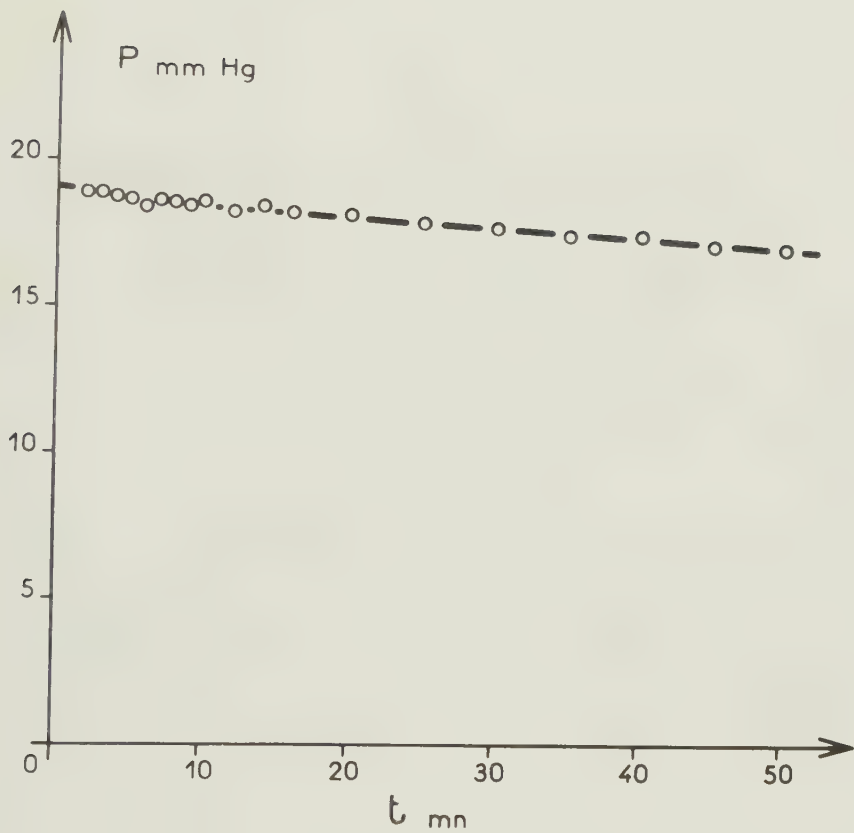


Figure 24

Pyrolyse du néopentane en présence de propène

Représentation du rapport $\frac{(V_o)_{\mu H}}{(V_o)_{\mu H} - (V_o)_{\mu H, YH}}$

en fonction de $\frac{1}{x} = \frac{(\text{néo } C_5H_{12})_o}{(C_3H_6)_o}$

T = 495°C

(1) $P_o^{\text{néo } C_5H_{12}} = 100 \text{ mm Hg}$; (2) $P_o^{\text{néo } C_5H_{12}} = 200 \text{ mm Hg}$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

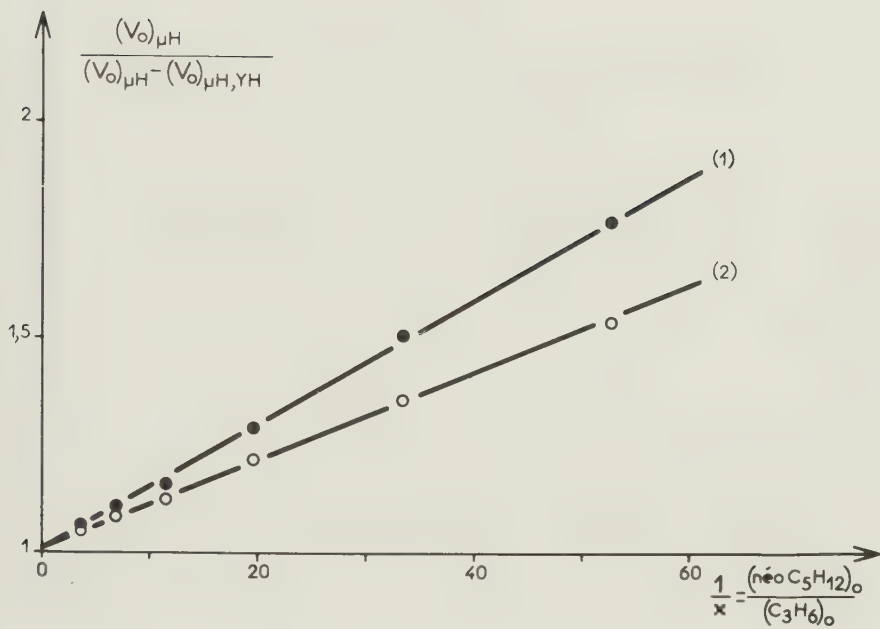


Figure 25

Pyrolyse du néopentane en présence de propène

Formation de l'éthane

$$\text{Variations de } \frac{(v_o)_{\mu H, YH}}{(v_o)_{\mu H}} \text{ avec } x = \frac{(C_3H_6)_o}{(\text{néo } C_5H_{12})_o}$$

(1) o résultats expérimentaux

(2) - - - - courbe théorique

$$T = 495^\circ C \quad P_o^{\text{néo } C_5H_{12}} = 100 \text{ mm Hg}$$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

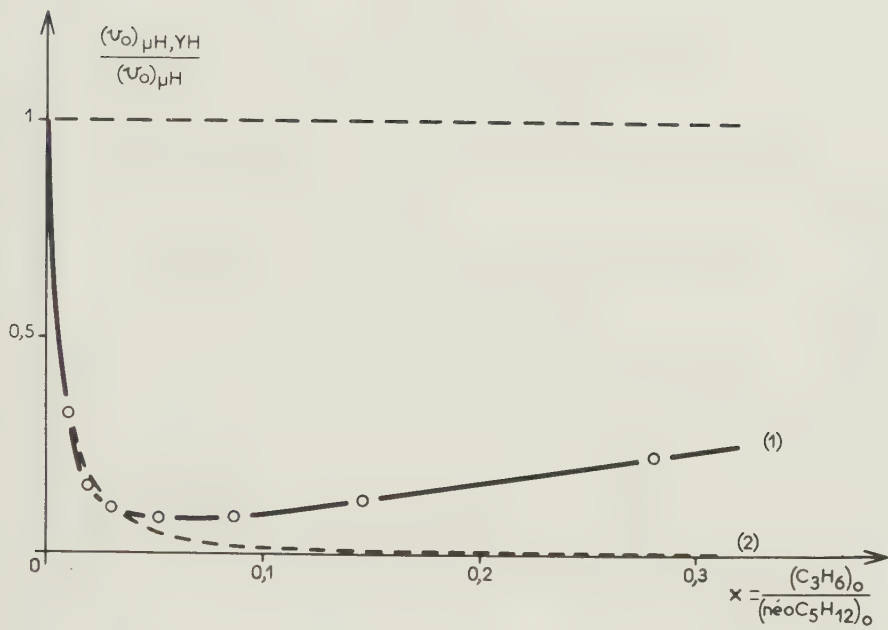


Figure 26

Pyrolyse du néopentane en présence d'isobutène

Variations du rapport $\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}}$ des vitesses initiales

de formation de méthane avec x = $\frac{(i C_4 H_8)_o}{(néo C_5 H_{12})_o}$

Influence de la température

$P_o^{néo C_5 H_{12}} = 100 \text{ mm Hg}$

T = 512°C courbe (1) ; T = 480°C courbe (2)

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

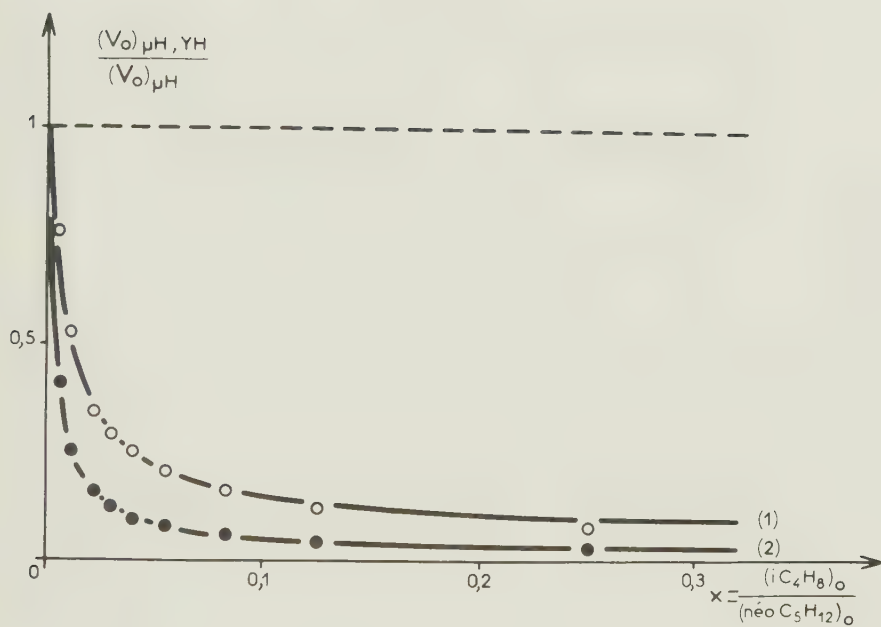


Figure 27

Pyrolyse du néopentane en présence d'isobutène

Représentation du rapport $\frac{(V_o)_{\mu H}}{(V_o)_{\mu H} - (V_o)_{\mu H, YH}}$

en fonction de $\frac{1}{x} = \frac{(\text{néo } C_5H_{12})_o}{(i\ C_4H_8)_o}$

$P_o^{\text{néo } C_5H_{12}} = 100 \text{ mm Hg}$

(1) $T = 512^\circ C$; (2) $T = 480^\circ C$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

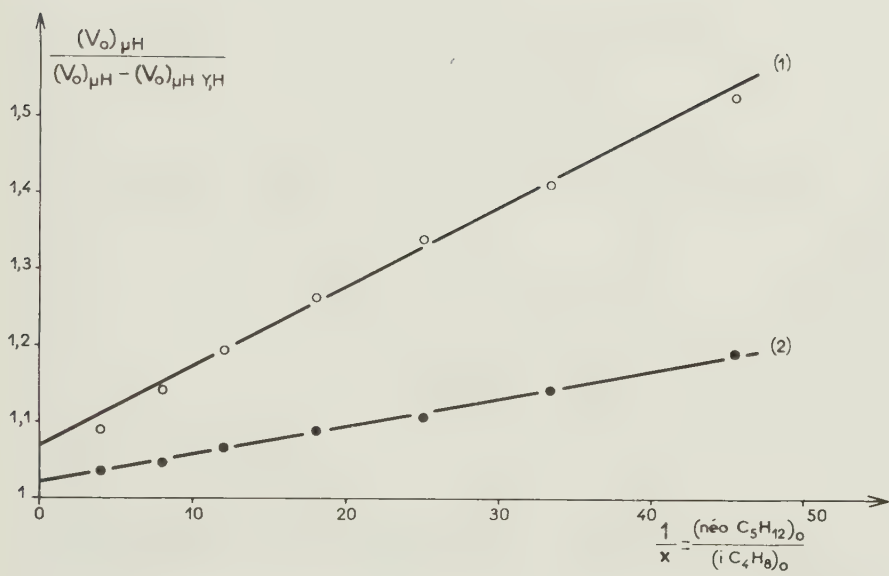


Figure 28

Pyrolyse du néopentane en présence d'isobutène

Formation de l'éthane

Variations du rapport $\frac{(v_o)_{\mu H, YH}}{(v_o)_{\mu H}}$ des vitesses initiales

$$\text{avec } x = \frac{(i \text{ C}_4\text{H}_8)_o}{(\text{néo C}_5\text{H}_{12})_o}$$

(1) résultats expérimentaux

(2) courbe théorique

$$T = 512^\circ\text{C} \quad P_o^{\text{néo C}_5\text{H}_{12}} = 100 \text{ mm Hg}$$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

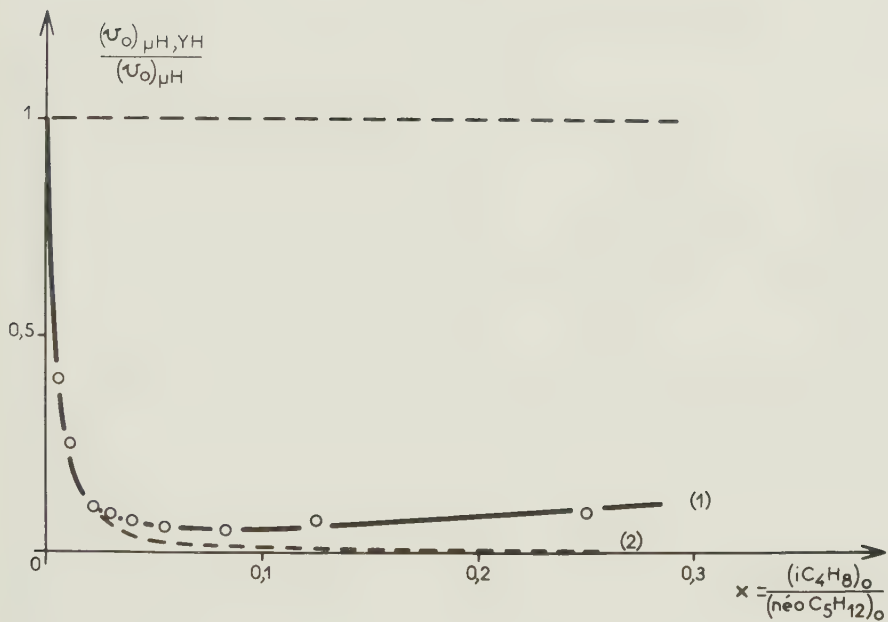


Figure 29

Pyrolyse du néopentane en présence d'isobutène

Formation du diméthyl-2,5 hexadiène-1,5

$T = 495^{\circ}\text{C}$ $P_{\text{o}}^{\text{néo C}_5\text{H}_{12}} = 100 \text{ mm Hg}$

$$\text{mélange } x = \frac{(\text{i C}_4\text{H}_8)_{\text{o}}}{(\text{néo C}_5\text{H}_{12})_{\text{o}}} = 0,055$$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

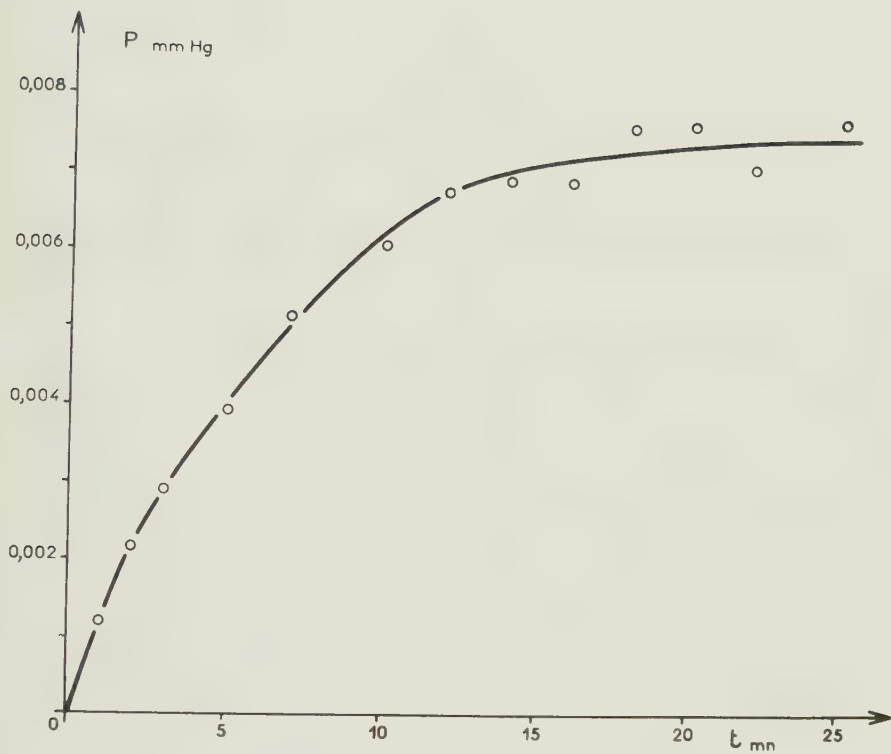


Figure 30

Pyrolyse du néopentane en présence de toluène

Variations du rapport $\frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}}$ des vitesses initiales

de formation de méthane avec x = $\frac{(C_6H_5-CH_3)_o}{(néo\ C_5H_{12})_o}$

T = 512°C

P_o^{néo} C₅H₁₂ = 25 mm Hg

Réacteur de Pyrex, vide (s/v $\simeq 0,9\text{ cm}^{-1}$), non traité

2

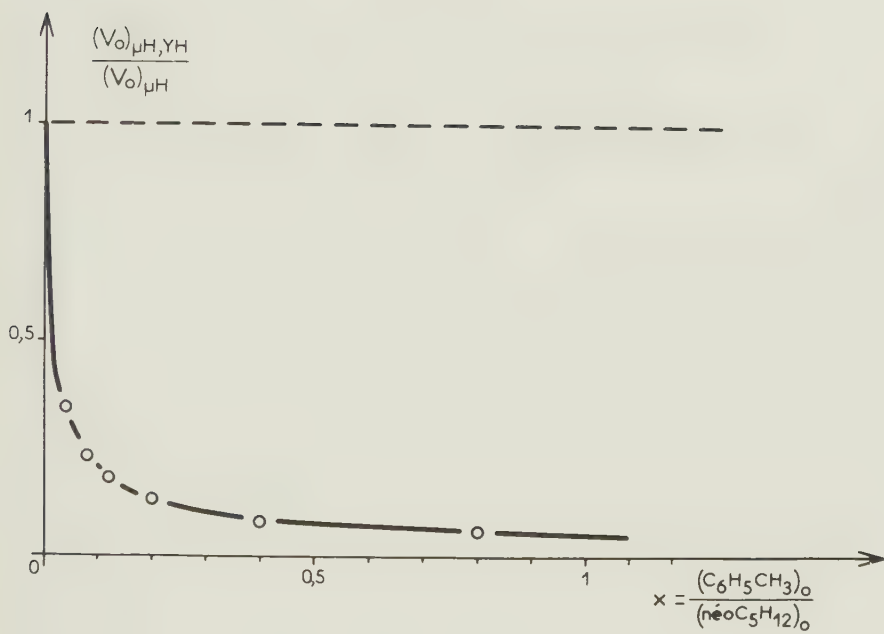


Figure 31

Pyrolyse du néopentane en présence de butène-2 trans

$$\text{Variations de } \frac{(V_o)_{\mu H, YH}}{(V_o)_{\mu H}} \text{ avec } x = \frac{(\text{trans-2-C}_4\text{H}_8)_o}{(\text{néo C}_5\text{H}_{12})_o}$$

$$T = 512^\circ\text{C} \quad P_o^{\text{néo C}_5\text{H}_{12}} = 50 \text{ mm Hg}$$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

(Essais manométriques)

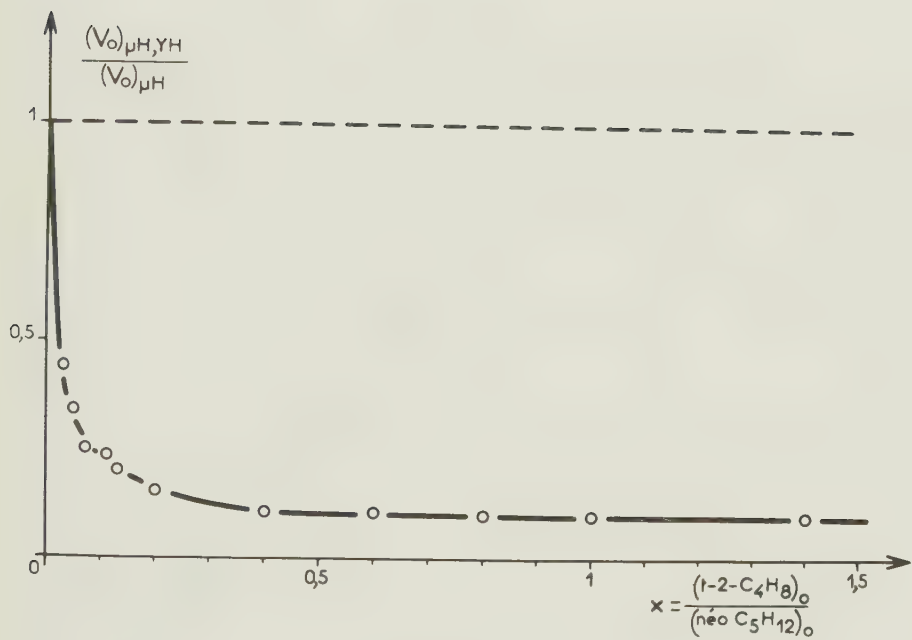


Figure 32

Pyrolyse du néopentane en présence d'hydrogène sulfuré

Formation des produits primaires principaux

$T = 480^{\circ}\text{C}$ $P_o^{\text{néo } \text{C}_5\text{H}_{12}} = 100 \text{ mm Hg}$

$$(1) \text{ mélange } x = \frac{(\text{H}_2\text{S})_o}{(\text{néo } \text{C}_5\text{H}_{12})_o} = 0,10$$

(2) référence néo C_5H_{12} pur

o CH_4

• i C_4H_8

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \approx 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

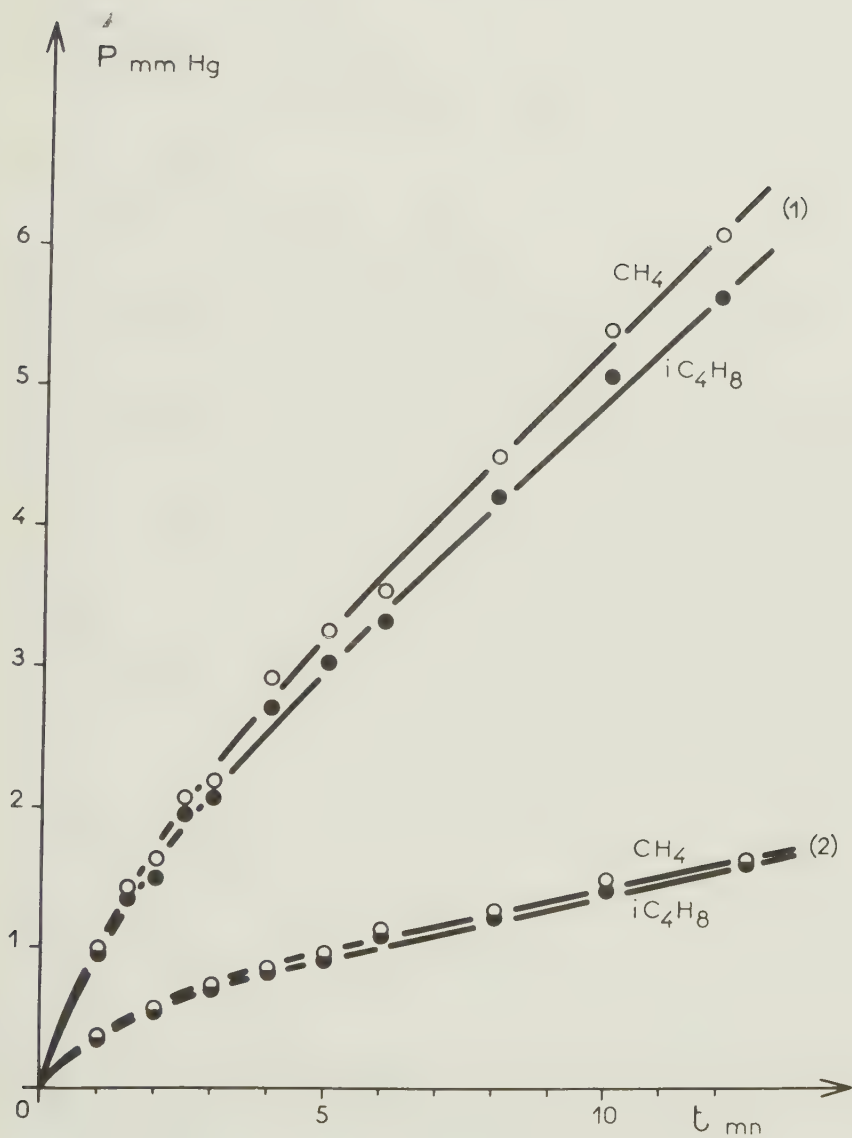


Figure 33

Pyrolyse du néopentane en présence d'hydrogène sulfuré

$$\text{Variations du rapport } \frac{(V_o)_{\mu\text{H, YH}}}{(V_o)_{\mu\text{H}}} \text{ des vitesses initiales}$$

$$\text{de formation de méthane avec } x = \frac{(H_2S)_o}{(n\acute{e}o\ C_5H_{12})_o}$$

$$T = 480^\circ\text{C} \quad P_o^{n\acute{e}o\ C_5H_{12}} = 100\text{ mm Hg}$$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9\text{ cm}^{-1}$), non traité

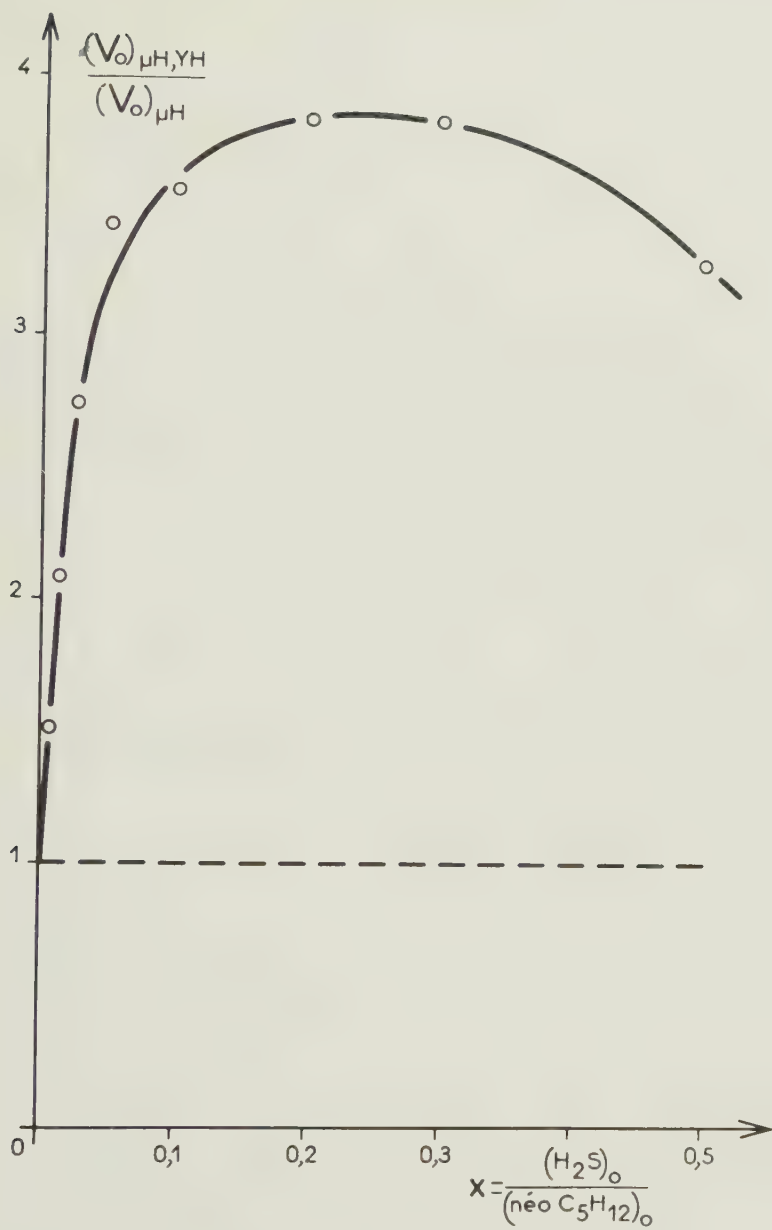


Figure 34

Comparaison des valeurs de $\bar{V}_{\text{exp.}}$ et de $\bar{V}_{\text{calc.}}$

(Optimisation par la méthode des moindres carrés)

o points expérimentaux

● points calculés

$T = 512^{\circ}\text{C}$ $P_o^{\text{néo C}_5\text{H}_{12}} = 25 \text{ mm Hg}$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

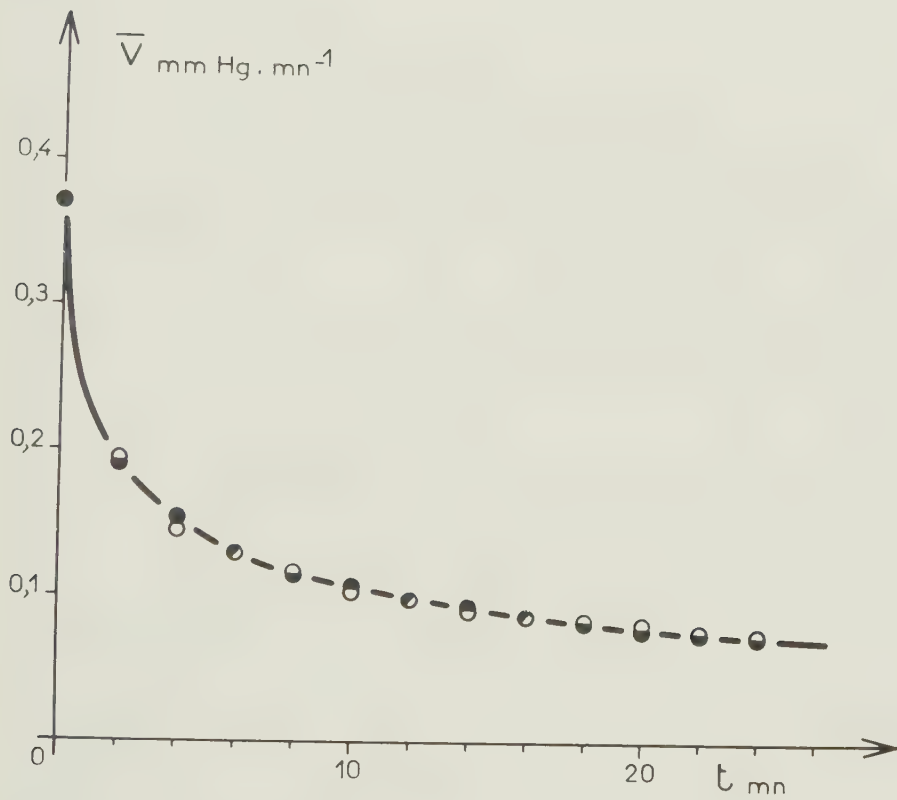


Figure 35

Influence comparée de l'éthylène et du propène

sur la formation de méthane lors de la pyrolyse du néopentane

(1) néopentane pur o

$$(2) \text{ néopentane + éthylène } x = \frac{(C_2H_4)_o}{(\text{néo } C_5H_{12})_o} = 1 \quad \bullet$$

$$(3) \text{ néopentane + propène } x = \frac{(C_3H_6)_o}{(\text{néo } C_5H_{12})_o} = 1 \quad \Delta$$

$$T = 512^\circ C \quad P_o^{\text{néo } C_5H_{12}} = 50 \text{ mm Hg}$$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \simeq 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

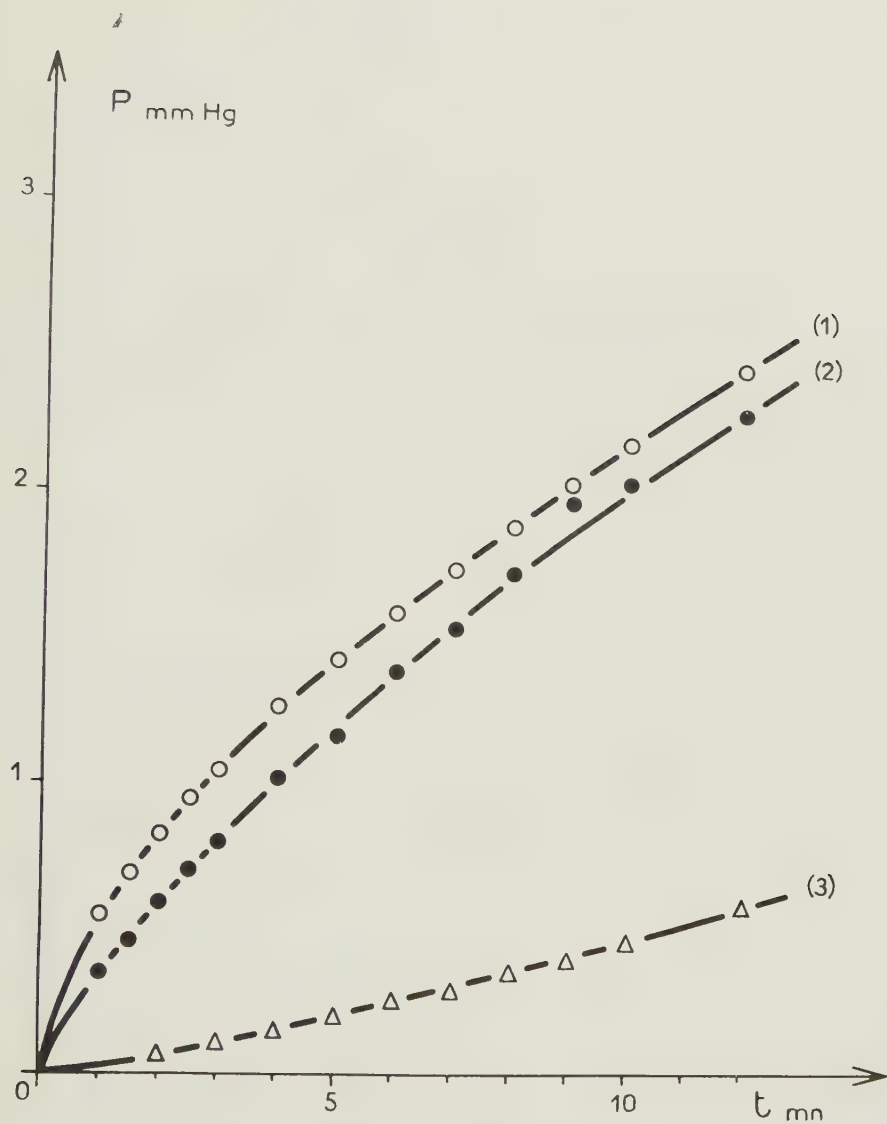


Figure 36

Influence comparée du benzène et du toluène

sur la formation de méthane lors de la pyrolyse du néopentane

$$(1) \left\{ \begin{array}{l} - \text{néopentane pur} \quad o \\ - \text{néopentane} + \text{benzène} \quad x = \frac{(C_6H_6)_o}{(\text{néo } C_5H_{12})_o} = 0,4 \quad \bullet \end{array} \right.$$

$$(2) \quad - \text{néopentane} + \text{toluène} \quad x = \frac{(C_6H_5-CH_3)_o}{(\text{néo } C_5H_{12})_o} = 0,4 \quad \Delta$$

$$T = 512^\circ C \quad P_o^{\text{néo } C_5H_{12}} = 25 \text{ mm Hg}$$

Réacteur de Pyrex, vide ($s/v \approx 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

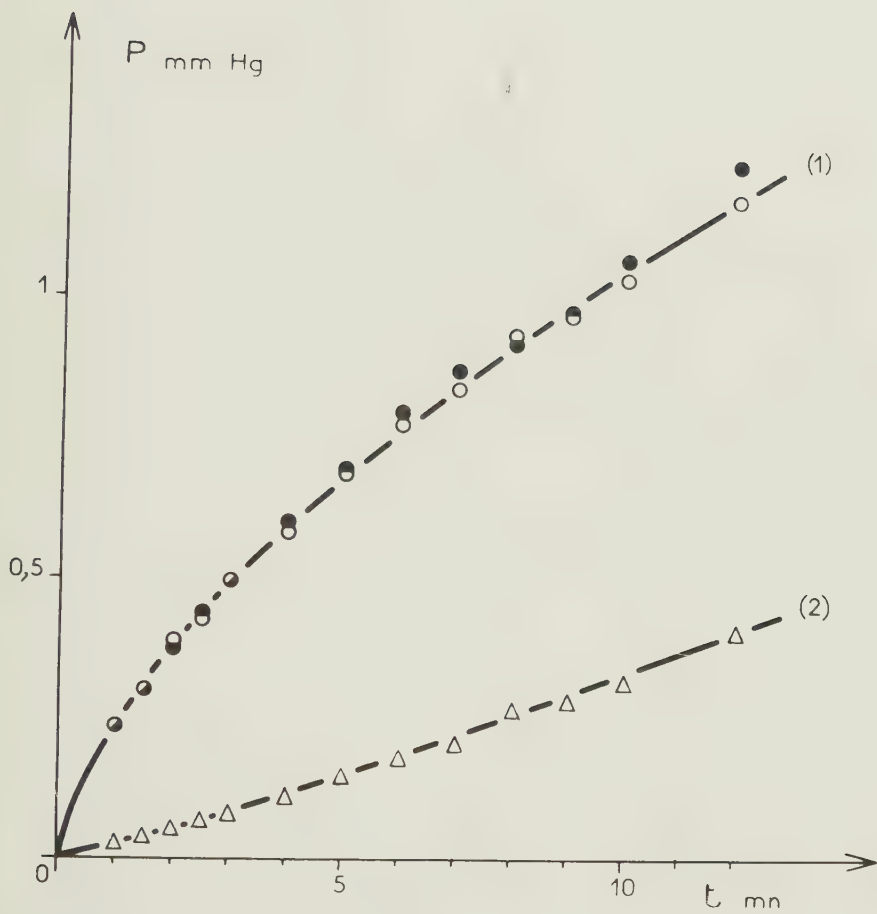


Figure 37

Réaction thermique complexe du propène

Formation des produits légers

H₂ et hydrocarbures de C₁ à C₄

T = 512°C

P_o C₃H₆ = 50 mm Hg

Réacteur de Pyrex, vide (s/v $\approx 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité

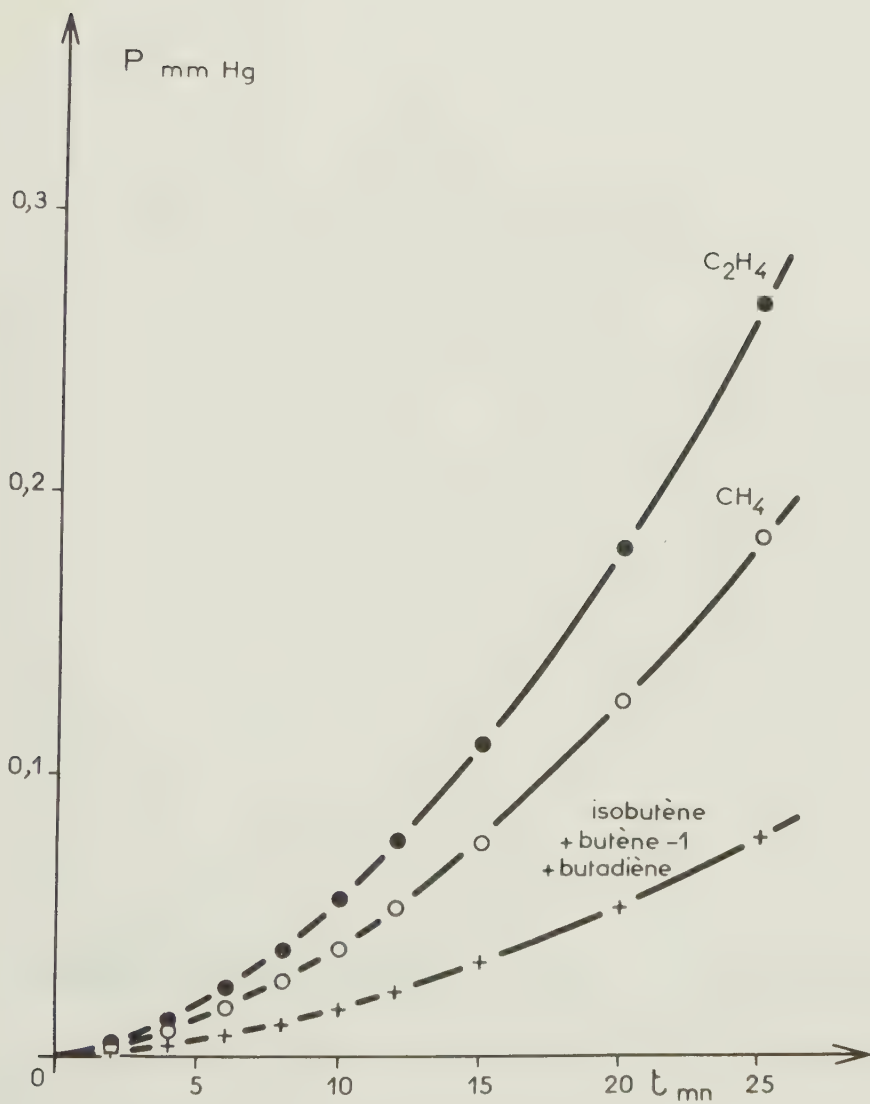


Figure 38

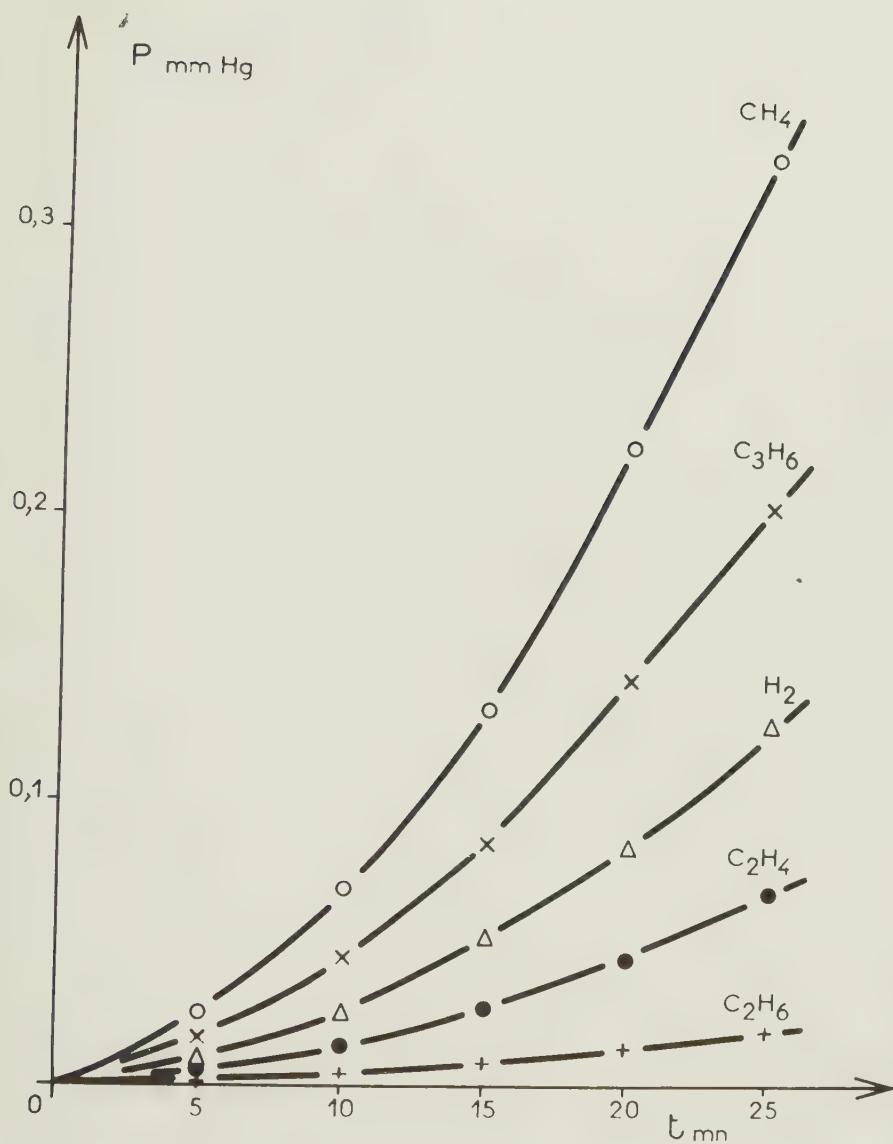
Réaction thermique complexe de l'isobutène

Formation des produits légers

H₂ et hydrocarbures de C₁ à C₃

T = 512°C P_oⁱ C₄H₈ = 50 mm Hg

Réacteur de Pyrex, vide (s/v $\approx 0,9 \text{ cm}^{-1}$), non traité



DEUXIÈME THESE

Proposition donnée par la Faculté

-:-:-:-:-

ANALYSE QUALITATIVE

PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Possibilités et limites

-:-:-:-:-

NOM DE L'ETUDIANT : BARONNET François

Nature de la thèse : Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le 23 Février 1970

Le Doyen,



J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 11 Mars 1970
à l'Atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier NANCY

Dépôt légal N° 622 Faculté des Sciences Editeur
1er trimestre 1970

